

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Antonio Budim

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Dr. sc. Vera Rede, dipl. ing.

Student:

Antonio Budim

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija, navedenu literaturu i pomoć mentorice.

Zahvaljujem se svojoj mentorici, profesorici dr. sc. Veri Rede na dodijeljenoj temi, strpljenju i pruženoj pomoći pri izradi ovog rada. Također se zahvaljujem svim djelatnicima Fakulteta strojarstva i brodogradnje koji su mi pomogli u eksperimentalnom dijelu rada.

Antonio Budim



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **ANTONIO BUDIM** Mat. br.: 0036458791
Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj stanja površine na korozijsku postojanost nehrđajućeg duplex čeličnog lijeva**
Naslov rada na engleskom jeziku: **Effects of surface state on the corrosion resistance of a cast duplex stainless steel**
Opis zadatka:

U okviru završnog rada potrebno je istražiti kako stanje površine utječe na korozijsku postojanost nehrđajućeg duplex čeličnog lijeva.

Na materijalu za ispitivanje potrebno je provesti analizu kemijskog sastava, analizu mikrostrukture i ispitivanje mikro- i makrotvrdoće. Normiranom metodom potrebno je ispitati otpornost na rupičastu koroziju na uzorcima čija je površina završno brušena, polirana i pjeskarena.

Dobivene rezultate potrebno je analizirati i donijeti odgovarajuće zaključke.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Zadatak zadala:


Prof. dr. sc. Vera Rede

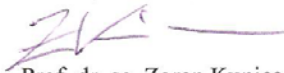
Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
POPIS OZNAKA	VI
SAŽETAK.....	IX
SUMMARY	X
1. UVOD.....	1
2. KOROZIJSKA POSTOJANOST	2
2.1. Kvaliteta površine	3
2.2. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika	5
2.2.1. Rupičasta korozijska	7
2.2.2. Interkristalna korozijska	9
2.2.3. Galvanska korozijska.....	11
2.2.4. Korozijska u procijepu.....	12
2.2.5. Napetostna korozijska.....	13
2.2.6. Mikrobiološki poticana korozijska	15
3. ČELIČNI LJEVOVI	18
3.1. Općenito o čeličnim ljevovima	18
3.2. Nehrđajući čelični ljevovi	21
3.2.1. Utjecaj legiranih elemenata	22
3.2.2. Podjela korozijski postojanih ljevova	24
3.2.2.1. Martenzitni nehrđajući čelični ljev	24
3.2.2.2. Austenitni nehrđajući čelični ljev	29
3.2.2.3. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelični ljev	33
4. EKSPERIMENTALNI DIO	43
4.1. Analiza kemijskog sastava	44
4.2. Analiza mikrostrukture	45
4.2.1. Priprema uzorka	45
4.2.2. Kvalitativna analiza mikrostrukture.....	47
4.2.2.1. Kvalitativna analizu mikrostrukture na svjetlosnom mikroskopu	47
4.2.3. Kvantitativna analiza mikrostrukture.....	50
4.2.4. Linijska mikroanaliza kemijskog sastava na skenirajućem elektronskom mikroskopu	50
4.2.5. Mikrotvrdoća.....	52
4.3. Ispitivanje otpornosti na rupičastu korozijsku	53
4.3.1. Priprema ispitnih uzoraka	54
4.3.2. Ispitivanje sklonosti uzoraka rupičastoj korozijskoj	58
4.4. Analiza rezultata ispitivanja.....	63
4.4.1. Osvrt na rezultate analize kemijskog sastava.....	63
4.4.2. Osvrt na rezultate analize mikrostrukture	64
4.4.3. Osvrt na rezultate ispitivanja sklonosti materijala rupičastoj korozijskoj.....	64
4.4.3.1. Gubitak mase	64

4.4.3.2. Gustoća rupica	65
4.4.3.3. Ocjena otpornosti na rupičastu koroziju	Error! Bookmark not defined.
5. ZAKLJUČAK.....	67
LITERATURA.....	68
PRILOZI.....	71

POPIS SLIKA

Slika 1. Korodirani dijelovi Brooklynskog mosta.....	2
Slika 2. Strojno brušenje metala.....	3
Slika 3. Polirani čelični dijelovi valjaka.....	4
Slika 4. Postupak obrade mlazom	5
Slika 5. Korodirano sidro	6
Slika 6. Oblici jamica kod rupičaste korozije	8
Slika 7. Rupičasta korozija Colt pištolja od nehrđajućeg čelika	9
Slika 8. Intekristalna korozija hladno valjanog austenitnog nehrđajućeg čelika	10
Slika 9. Galvanska korozija nastala zbog razlike potencijala između vijka i podloške	11
Slika 10. Korozija u procijepu.....	12
Slika 11. Korozija u procijepu između matice i podloške.....	13
Slika 12. Napetosna korozija austenitnog čelika (316L).....	14
Slika 13. Austenitni nehrđajući čelik (316Ti) zahvaćen napetosnom korozijom	15
Slika 14. Mikrobiološki poticana korozija u području zavora na unutarnjoj stijenci cijevi od nehrđajućeg čelika	16
Slika 15. Mikrobiološki poticana korozija na unutarnjoj stijenci cijevi od nehrđajućeg čelika	17
Slika 16. Lijevanje čelika	18
Slika 17. Spomenik Jeanu Sibeliusu u Helsinkiju, napravljen od nehrđajućeg čeličnog lijeva	22
Slika 18. Martenzitna mikrostruktura.....	24
Slika 19. Fazni dijagram za sustav Fe-Cr.....	25
Slika 20. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čeličnog lijeva CA6NM.....	29
Slika 21. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čeličnog lijeva CF3M.....	30
Slika 22. Pseudobinarni dijagram sustava Fe-Cr-Ni za 70% Fe	31
Slika 23. Senzibilizirano stanje austenita	32
Slika 24. Austenitni nehrđajući čelični lijev CF8M u senzibiliziranom stanju.....	33
Slika 25. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čeličnog lijeva	34
Slika 26. Schaefflerov strukturni dijagram	36
Slika 27. Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70 % Fe = konst.....	37
Slika 28. Shematski prikaz tipičnih precipitacija u dupleks čelicima	38
Slika 29. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čeličnog lijeva	40
Slika 30. Odljevak od dupleks nehrđajućeg čeličnog lijeva.....	43
Slika 31. Uređaj za optičku emisijsku spektroskopiju s tinjajućim izbojem Leco GDS 850A	44
Slika 32. Uzorak nakon provedene analize kemijskog sastava	44
Slika 33. uređaj za ulijevanje Buehler Pneumett Press	45
Slika 34. Oprema za elektronagrizanje	47
Slika 35. Mikrostruktura uzorka u poliranom stanju.....	48
Slika 36. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg lijeva.....	48
Slika 37. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg lijeva.....	49
Slika 38. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg lijeva, svjetlosni mikroskop	49
Slika 39. Izračun volumnog udjela faza linijskom metodom.....	50
Slika 40. Prikaz odabrane linijske analize kemijskog sastava uzorka.....	51
Slika 41. Prisutnost ugljika.....	51
Slika 42. Prisutnost kroma	51
Slika 43. Prisutnost željeza.....	52

Slika 44. Prisutnost nikla.....	52
Slika 45. Prisutnost bakra.....	52
Slika 46. Prisutnost molibdena.....	52
Slika 47. Mikrotvrdomjer po Vickers metodi PMT-3.....	53
Slika 49. Uzorci za ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji.....	54
Slika 50. Zalijevanje uzoraka u duromernu masu (lijevo), uzorci u duromernoj masi (desno).....	55
Slika 51. Uređaj za brušenje i poliranje Buehler Phoenix Alpha.....	55
Slika 52. Unutrašnjost uređaja za pjeskarenje.....	56
Slika 53. Brušeno (lijevo gore), polirano (lijevo dolje) i pjeskareno (desno) stanje snimljeno na svjetlosnom mikroskopu.....	57
Slika 54. Pjeskareni, brušeni i polirani uzorci.....	57
Slika 55. Ultrazvučni čistač.....	58
Slika 56. Uzorci stavljeni u ispitnu otopinu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	59
Slika 57. Suhi sterilizator	59
Slika 58. Uzorci nakon ispitivanja i čišćenja	60
Slika 59. Mjerenje površine rupica poliranog uzorka u programu "ImageJ"	62
Slika 60. Mjerenje površine rupica pjeskarenog uzorka u programu "ImageJ"	63
Slika 61. Apsolutni gubitak mase za sve uzorke.....	65
Slika 62. Relativni gubitak mase za sve uzorke	65
Slika 63. Gustoće rupica za sve uzorke.....	66
Slika 64. Udio površine zahvaćene rupičastom korozijom za sve uzorke [43].....	66

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav ispitnog dupleks nehrđajućeg čeličnog lijeva	45
Tablica 2. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće	53
Tablica 3. Prikaz apsolutnog i relativnog gubitka mase.....	61
Tablica 4. Prikaz gustoće i broja rupica te udjela površina zahvaćenih rupičastom korozijom	61

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
R_a	μm	Prosječno odstupanje profila
Cr_2O_3		Kromov oksid
HCl		Klorovodik
REL		Ručno elektrolučno zavarivanje
Cl^-		Anion klora
Br^-		Anion broma
F^-		Anion fluora
DS		Djelotvorna suma
PREN		Pitting resistance equivalent number
Cr_{23}C_6		Kromov karbid
TiC		Titanov karbid
NbC		Nobelijev karbit
TaC		Tantalov karbid
SCC		Napetosna korozija (Stress Corrosion Cracking)
OH^-		Hidroksilni anion
H_2S		Sumporovodik
SSC		Sulfidna napetosna korozija (Sulphide Stress Cracking)
$R_{p0,2}$	N/mm^2	Konvencionalna granica razvlačenja
HRC		Tvrdoća po Rockwellu
MnO_2		Manganov dioksid
O_3		Ozon
R_m	N/mm^2	Vlačna čvrstoća
R_d	N/mm^2	Dinamička čvrstoća
BCC		Prostorno orijentirana kubična rešetka
FCC		Plošno orijentirana kubična rešetka
BCT		Prostorno orijentirana tetragonalna rešetka

M_S		Temperatura početka martenzitne pretvorbe
M_F		Temperatura završetka martenzitne pretvorbe
A_Z		Zaostali austenit
$M_{23}C_6$		Metalni karbid
M_7C_3		Metalni karbid
σ		Sigma-faza
χ		Chi-faza
η		Lavesova faza
Fe_2Mo		R-faza
γ_2		Sekundarni austenit
M_6C		Metalni karbid
M_3C		Metalni karbid
MC		Metalni monokarbid
Cr_2N		Kromov nitrid
HV		Tvrdoća po Vickersu
GD OES		Optička emisijska spektroskopija s tinjajućim izbojem
EN		Europski standardi
L_L		Mjerenje volumnog udjela metodom crtama
SEM		Skenirajući elektronski mikroskop
EDS		Energija rendgenskih zraka
d		Duljina dijagonale piramidalnog indentora (na mikroskopu)
$d_{stvarno}$		Stvarna duljina dijagonale piramidalnog indentora
ASTM		Američko društvo za materijale i ispitivanja
$FeCl_3$		Željezov (III) klorid
H_2O		Voda
N		Broj rupica
S	mm^2	Površina uzorka
N/S	mm^{-2}	Gustoća rupica
S_j	mm^2	Ploština otvora rupice
h	mm	Srednja dubina prodiranja

h_{max}	mm	Maksimalna dubina prodiranja
PF		Pitting faktor - maksimalna neravnomjernost rupičaste korozije
MnS		Manganov sulfid

SAŽETAK

U prvom dijelu rada opisani su uvjeti korozijske postojanosti čelika i čeličnih ljevova, metode obrade površine čelika i čeličnih ljevova te mehanizmi korozije koji uobičajeno zahvaćaju nehrđajuće čelike i čelične ljevove. Definirani su čelični ljevovi i nehrđajući čelični ljevovi. Objašnjen je utjecaj legirnih elemenata u nehrđajućim čeličnim ljevovima, a zatim je opisana podjela korozijski postojanih čeličnih ljevova.

U drugom, eksperimentalnom dijelu rada provedena je analiza kemijskog sastava, analiza mikrostrukture te ispitivanje utjecaja stanja površine na otpornost na rupičastu koroziju nehrđajućeg dupleks čeličnog ljeva.

Na temelju rezultata analize kemijskog sastava zaključeno je kako je ispitivani materijal nehrđajući dupleks čelični ljev oznake EN GX2CrNiMoN 26-7-4.

Mikrostruktura ljeva sastoji se od 51 % ferita i 49 % austenita.

Mikrotvrdoća ispitivanog ljeva iznosi ~ 353 HV0,2.

Otpornost na rupičastu koroziju ispitana je na tri grupe uzoraka s različito obrađenim površinama – pjeskarenom, brušenom i poliranom. Na temelju rezultata ispitivanja može se zaključiti da stanje površine ima značajan utjecaj na korozijsku postojanost nehrđajućeg dupleks čeličnog ljeva. Polirani uzorci pokazali su najveću otpornost na pojavu rupičaste korozije. Najmanja otpornost i najveći gubitak mase pri ispitivanju otpornosti na rupičastu koroziju uočena je kod uzoraka s pjeskarenom površinom.

Ključne riječi: nehrđajući dupleks čelični ljev, korozijska postojanost, rupičasta korozija, stanje površine

SUMMARY

The first part of this paper is dealing with defining the requirements for corrosion resistance of stainless steels, stainless steels surface treatment methods and most common stainless steels corrosion mechanisms. Furthermore, cast steels and stainless steel castings are described. The effect of alloying elements is explained, as well as classification of stainless steel castings.

Second, experimental part of the paper is focused on the analysis of chemical composition, analysis of microstructure and examining the effect of surface finish on resistance to pitting corrosion.

Based on the results of analysis of chemical composition, it was concluded that the examined specimen is duplex stainless steel casting grade EN GX2CrNiMoN 26-7-4.

Microstructure of this casting consists of 51 % ferrite and 49 % austenite.

Microhardness of examined sample is ~ 353 HV0,2.

Three groups of samples, each one with a different surface finish – sand blasted, grinded and polished, were examined for their resistance to pitting corrosion. Based on the test results, it can be concluded that surface finish has a great influence on corrosion resistance of duplex stainless steel casting. Polished specimens indicated the best resistance to pitting corrosion. The worst resistance to pitting corrosion and the highest weight loss were observed with sand blasted samples.

Key words: duplex stainless steel casting, corrosion resistance, pitting corrosion, surface finish

1. UVOD

Iako se upotrebljavaju tek nešto više od stotinu godina, korozijski postojani čelični ljevovi neizbježan su materijal u suvremenoj industriji, posebice u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji te u industriji nafte i plina gdje se postavljaju strogi zahtjevi korozijske postojanosti i mehaničkih svojstava.

Korozijska postojanost nehrđajućih čeličnih ljevova temelji se na postojanju tankog pasivnog sloja kromova oksida, koji se nastoji zadržati kompaktnim i jednakim po čitavoj površini lijeva. Istodobno ovi materijali u određenim uvjetima postaju vrlo skloni posebno lokalnim korozijskim oštećenjima.

Bitan utjecaj na korozijsku postojanost nehrđajućih čeličnih ima i hrapavost kritične površine čelika. Što je površinska hrapavost niža, manje je prostora za zadržavanje štetnih tvari i bakterija na površini, a posljedično i manja mogućnost nastanka korozijskog procesa.

Dupleks ljevovi su najmlađa skupina nehrđajućih čeličnih ljevova. Iako su poznati još od 1930. godine, zbog problema sa zavarivanjem, korozijskom postojanošću i krhkošću, nisu bili u široj primjeni do 80-ih godina prošlog stoljeća. Navedeni su problemi riješeni legiranjem, uglavnom dodavanjem dušika.

Imaju visoku čvrstoću, a unatoč tomu, dobru istezljivost i dobru žilavost. Razlog tomu je dvofazna mikrostruktura koja se obično sastoji od 50 % ferita i 50 % austenita. Budući da imaju visoki udjela ferita oni su feromagnetični, imaju višu toplinsku vodljivost i nižu toplinsku rastezljivost od austenitnih čeličnih ljevova.

Posjeduju izvanrednu korozijsku postojanost što u kombinaciji s dobrim mehaničkim svojstvima predstavlja njihovu glavnu komparativnu prednost pred drugim nehrđajućim čeličnim ljevovima. Zbog visokog masenog udjela kroma i nižeg udjela nikla osobito su otporni prema napetosnoj koroziji u kloridnom okruženju i to je vjerojatno i glavni razlog njihova uvođenja u tehničku primjenu.

Korozijska otpornost može se ispitati vizualno, na osnovu promjene mase i dimenzija, mjerenjem udjela površine zahvaćene korozijom, metalografskom analizom strukture te utvrđivanjem promjene mehaničkih, fizičkih i eksploatacijskih svojstava.

2. KOROZIJSKA POSTOJANOST

Korozija je nepoželjno ili nenamjerno trošenje konstrukcijskih materijala kemijskim djelovanjem okoline. Korozijska postojanost je sposobnost materijala da se suprotstavi korozijskom djelovanju medija, usporavanjem ili potpunim sprečavanjem njegova djelovanja. Korozija može biti kemijska ili elektrokemijska, a može se odvijati između različitih metala i njihovih legura, odnosno međudjelovanjem metala i njihovih legura s različitim medijima. Korozijska postojanost može se utvrditi na nekoliko različitih načina: promjenom mase uzorka, volumenom izlučenog vodika, smanjenjem debljine uzorka, promjenom mehaničkih, odnosno fizikalnih svojstava, intenzivnošću strukturnih promjena i sl. Korozijska postojanost čelika nastoji se postići legiranjem s određenim legirajućim elementima, koji služe za usporavanje razarajućih reakcija na površini čelika. Brzina i mehanizam korozije uvelike ovise o vanjskim čimbenicima, kao što su: temperatura, naprezanja, tlak medija, brzina protoka medija, intenzitet trenja, erozija, kavitacija, promjena sastava medija, promjena pH i sl. Uz navedene vanjske čimbenike, na korozijsku postojanost utječu i unutarnji čimbenici: prisutnost nečistoća i uključaka, anizotropija, nekompaktnost, neujednačeni kemijski sastav površinskih slojeva čelika te kvaliteta površine metala (stupanj hrapavosti) [1].

Na slici 1 prikazani su korodirani dijelovi konstrukcije Brooklynskog mosta.



Slika 1. Korodirani dijelovi Brooklynskog mosta [2]

2.1. Kvaliteta površine

Najpovoljnija kvaliteta površine najčešće se nastoji postići mehaničkom predobradom, smanjenjem, a ponekad povećanjem stupnja hrapavosti. Najčešći postupci mehaničke predobrade su brušenje, poliranje i obrada mlazom [3].

Brušenje

Brušenjem se poboljšava kvaliteta površine materijala i eventualno uklanjaju produkti korozije i druga onečišćenja skidanjem strugotine međusobnim trenjem obrađivanih predmeta i tvrdih zrnaca abraziva. Da bi se to postiglo, potrebno je da plohe tijekom brušenja priliježu na brusna zrnca uz određeni pritisak koji se ostvaruje ručno ili primjenom naprava s oprugama. Brušenje se redovito izvodi stupnjevito upotrebom sve sitnijih zrnaca abraziva pa valja razlikovati predbrušenje te grubo i fino brušenje, čime se prosječno odstupanje profila (R_a) može smanjiti na $\sim 1 \mu\text{m}$ [3]. Slika 2 prikazuje strojno brušenje metala.



Slika 2. Strojno brušenje metala [4]

Poliranje

Poliranje se provodi ako je potrebna veća glatkoća površine, pri čemu se, osim skidanjem strugotine, neravnine uklanjaju i utiskivanjem mikroizbočina snažnim pritiskom. Ta se obrada u pravilu također obavlja stupnjevito (npr. pretpoliranjem, finim poliranjem i posjajivanjem). Što su finije neravnine koje treba ukloniti, to više do izražaja dolazi utiskivanje mikroizbočina, a smanjuje se značenje skidanja strugotine tijekom obrade. Stoga se za fino

poliranje i posjajivanje upotrebljavaju abrazivi vrlo sitnih zrnaca zaobljenih bridova, što omogućuje smanjenje prosječnog odstupanja profila (R_a) na $\sim 0,1 \mu\text{m}$.

Brušenjem, a pogotovo poliranjem deformira se površinski sloj materijala dubine 1 do 10 μm , pa i više. U tom se sloju pojavljuju znatne tlačne napetosti, a granule kristaliničnih materijala u njemu su smrvljene. Za vrijeme obrade dolazi i do lokalnog zagrijavanja zbog trenja pa se temperatura može povisiti i iznad tališta materijala tako da se na poliranim metalnim ploham nalazi i tzv. Beilbyjev sloj, deo do 0,1 μm , u kojem je materijal amorfan. U taj sloj redovito su utisnuta praškasta onečišćenja nastala pri obradi, kao što su smrvljeni abrazivi, čestice oksida i sl.

Na slici 3 prikazani su polirani dijelovi čeličnih valjaka.

Kao abrazivi služe prirodne (mineralne) ili umjetne anorganske tvari dovoljne tvrdoće [3].



Slika 3. Polirani čelični dijelovi valjaka [5]

Obrada mlazom

Čišćenje i mijenjanje hrapavosti površine moguće je provesti suhim ili mokrim mlazom čestica čija se kinetička energija u trenutku sudara s predmetima djelomično pretvara u mehanički učinak, slika 4. Te čestice mogu biti tvrde ili mekše od obrađivanog materijala. U oba slučaja one mehanički uklanjaju rahla onečišćenja s površine i utiskuju materijal uz otvrdnjavanje. Tvrde čestice, osim toga, skidaju strugotinu, to brže što su im tvrdoća i kinetička energija veće i što su oštrijih bridova. Veličina čestica za suhi postupak je 0,2 do 3

mm, a za mokri postupak obično se primjenjuju sitnije čestice (minimalne veličine 3 μm). Kao sredstva za obradu mlazom služe klasirana zrnca abraziva te čestice metala (sačme) i organskih materijala.

Za obradu nehrđajućih čelika koristi se korund (pjeskarenje), aluminijska sačma i odsječci nehrđajuće čelične žice (sačmarenje) [3].



Slika 4. Postupak obrade mlazom [6]

2.2. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika

Kako im sam naziv kaže, nehrđajuće čelike karakterizira povišena korozijska postojanost u medijima kao što su: voda, vodene pare, sokovi biološkog podrijetla, vlažan zrak, itd. Korozijska postojanost nehrđajućih čelika temelji se na efektu pasivacije površinskih slojeva čelika. Čelik je otporniji na korozijsko djelovanje što mu je širi interval potencijala pasivacije. Da bi čelik bio nehrđajući, nastoji ga se uvijek držati u pasivnom stanju. Pasivnost površine čelika podrazumijeva postojanje vrlo tankog zaštitnog sloja kromovog oksida (Cr_2O_3), koji u određenim okolnostima može postati nestabilan (rezanje, zavarivanje, brušenje, poliranje, tretiranje otopinom HCl-a u vodi, itd.). Nestabilnost zaštitnog sloja uzrokuje depasivaciju površine, koja može biti opća ili lokalna.

Do potpune depasivacije površine nehrđajućeg čelika može doći jedino zbog tretiranja površine otopinom solne kiseline ili fluorida. Fluoridi se koriste za obloge elektroda prilikom REL zavarivanja, kao dodatak za uklanjanje krom oksida, stoga je nakon takvog postupka zavarivanja potrebno detaljno ukloniti ostatke troske s površine zavara. Ukoliko se površina čelika tretira otopinom fluorida ili HCl-a, čelik se izlaže općoj koroziji po cijeloj površini, te se ponaša kao obični ugljični čelik. Osim kroma pasivizirajući su metali aluminij i silicij [3, 1].



Slika 5. Korodirano sidro [2]

Za nehrđajuće čelike, izrazito je opasna lokalna depasivacija, koja dovodi čelik u aktivno-pasivno stanje. Korozijski proces na aktivnom području odvija se velikom brzinom, nekoliko puta većom nego kod ugljičnih čelika.

Lokalna korozijska oštećenja na površini nehrđajućih materijala, najčešće su posljedica nedovoljne tehnološke discipline prilikom izrade konstrukcije ili nepoznavanja karakteristika ovih materijala, odnosno eksploatacijskih uvjeta. Uzroci nastanka lokalnih korozijskih oštećenja, koja nerijetko dovode do velikih havarija, nalaze se u činjenici da ova skupina konstrukcijskih materijala temelji svoje svojstvo korozijske postojanosti na spontano formiranom pasivnom, homogenom filmu kromovih oksida debljine svega nekoliko nanometara. Svaka nehomogenost i oštećenje pasivnog filma u nekoj agresivnoj sredini, koja je ponekad "samo" gradska ili primorska atmosfera, može dovesti do nastanka korozijskih oštećenja.

Slika 5 prikazuje koroziju na unutrašnjoj strani spremnika.

Lokalna korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika svojom iznenadnom pojavom vrlo često dovode do zastoja ili prestanka rada postrojenja ili njihovih, najčešće, vitalnih dijelova [8].

Kod nehrđajućih čelika može se izdvojiti nekoliko karakterističnih i najčešćih pojavnih oblika korozije:

- rupičasta korozija (eng. pitting),
- interkristalna korozija,
- galvanska korozija,
- korozija u procjepu,
- napetosna korozija,
- mikrobiološki poticana korozija [9].

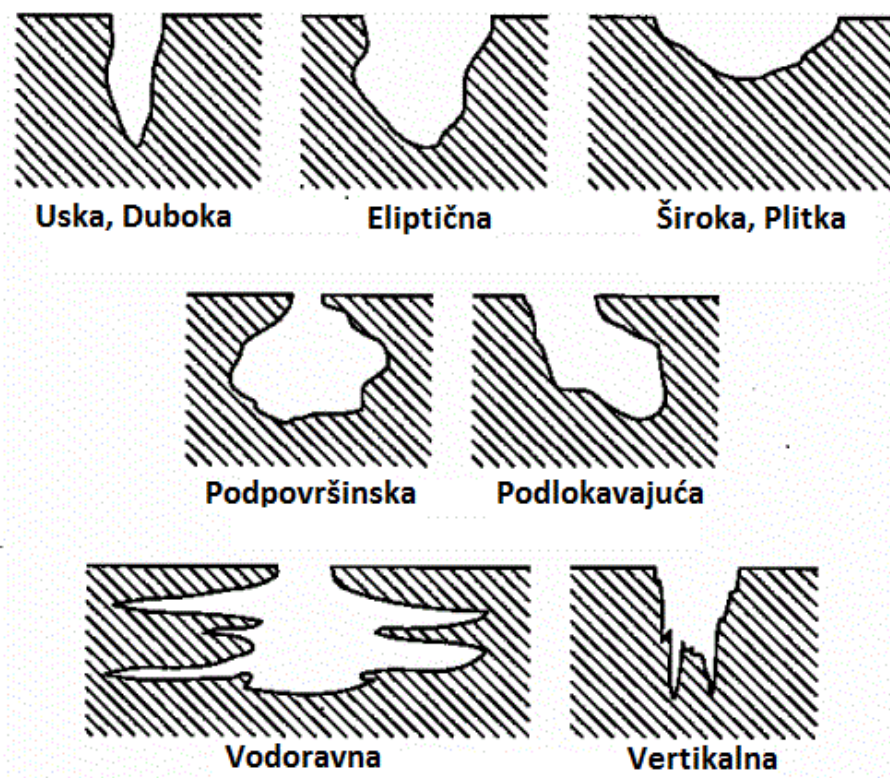
2.2.1. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija (engl. pitting) je usko lokalizirana korozija s oštećenjima približno kružnog oblika, pri čemu je dubina prodiranja, nakon dovoljno duga vremena, nekoliko puta veća od njezine širine na površini materijala. To je lokalni oblik korozije koji napada samo neke dijelove izložene površine materijala [10]. Taj tip korozije mogu inicirati:

- lokalna kemijska ili mehanička oštećenja zaštitnoga pasivnoga filma na površini metala,
- nehomogenosti u strukturi metala.

Rupičasta korozija nastaje ponajprije u vodenim otopinama s kloridnim ionima (Cl^-) koji dovode do razaranja pasivnoga filma. Slično negativno djelovanje imaju i ostali halogenidni ioni (Br^- , F^-). Jednom kada jamica (pit) nastane, unutar oštećenja dolazi do sve većeg nakupljanja metalnih kationa i klorida, a sve manjeg udjela katodnih reaktanata (otopljenoga kisika). Tako nastali kloridni medij vrlo je agresivan, sprječava ponovnu uspostavu pasivnoga filma (repasivaciju) i potiče daljnju propagaciju jamice.

Na slici 6 prikazani su oblici jamica kod rupičaste korozije.



Slika 6. Oblici jamica kod rupičaste korozije [9]

Rupičasta korozija najčešće nastaje na nehrđajućim čelicima kao posljedica zavarivanja. Poradi unosa topline, na površini materijala uz zavareni spoj dolazi do pojave tzv. pobojenosti, koja u određenoj agresivnoj sredini pogoduje nastanku korozije. U tom području nastali su oksidi čiji se kemijski sastav i struktura razlikuju od pasivnoga filma koji djeluje zaštitno, a neposredno ispod područja pobojenosti nalazi se područje metala u kojem je udio kroma snižen. Osim pobojenosti površine, i ostale nehomogenosti kao što su nečistoće, masti, vlaga, nakupine mikroorganizama, hrapavost površine te soli iz atmosfere, pogoduju pokretanju rupičaste korozije [11].

Otpornost na rupičastu koroziju može se procijeniti na osnovi djelotvorne sume elemenata (DS), odnosno PREN broja (PREN - Pitting resistance equivalent number), koji označuje ekvivalent otpornosti na rupičastu koroziju:

$$DS = \% Cr + (3,0...3,3) \cdot \% Mo + (16...30) \cdot \% N.$$

Umjerenu otpornost na rupičastu koroziju čelik ima uz vrijednost djelotvorne sume iznad 25, a visoku za vrijednosti veće od 35.

Načini zaštite od rupičaste korozije:

- nakon zavarivanja površinu mehanički, kemijski ili elektrokemijski obraditi kako bi se uklonile nehomogenosti i ponovno uspostavio zaštitni pasivni sloj,
- preporučuje se upotreba visokolegiranog čelika s dodatkom Mo ($\sim 2\%$), za zahtjevnije (agresivnije) sredine potrebno je razmotriti upotrebu tzv. superaustenitnog čelika s 20 do 25 % Cr, 20 do 25 % Ni, te 4 do 5 % Mo ili primjenu dupleks čelika te legura nikla,
- smanjenje agresivnosti medija (povišenje pH-vrijednosti i snižavanje temperature),
- anodna zaštita konstrukcije [11].

Slika 7 prikazuje rupičastu koroziju Colt pištolja od nehrđajućeg čelika u uznapredovaloj fazi.



Slika 7. Rupičasta korozija Colt pištolja od nehrđajućeg čelika [12]

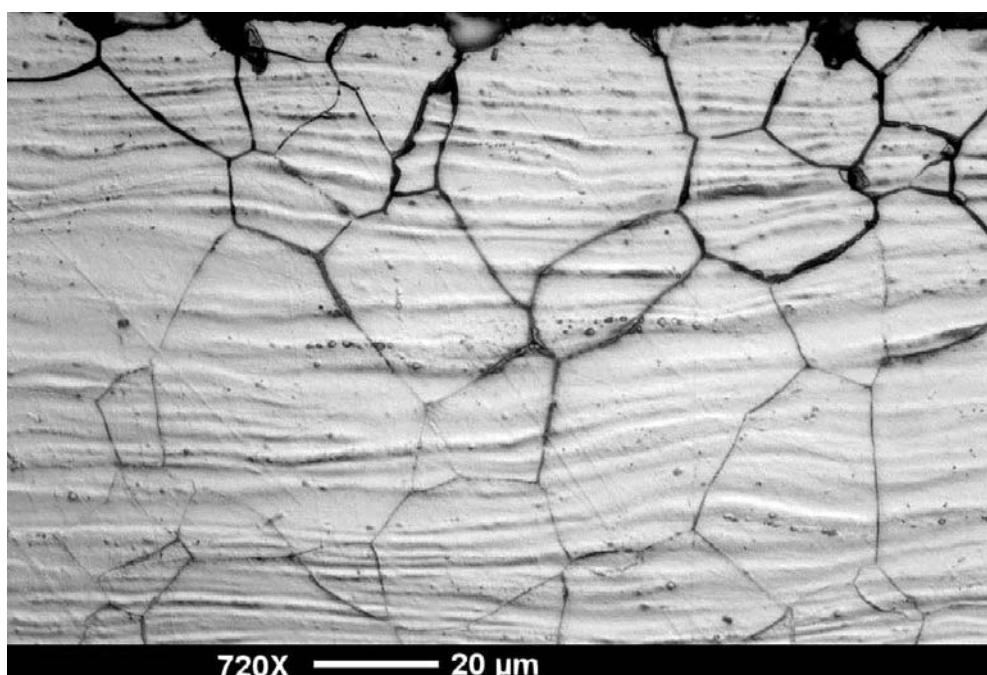
2.2.2. Interkristalna korozija

Interkristalna korozija posebno je opasan oblik korozije jer napreduje nevidljivo duž granica kristalita (zrna) čime se izaziva razaranje metalne veze među kristalitima u mikrostrukтури čelika i konačno raspad čitavog dijela. Interkristalna korozija može dugo ostati neprimijećena, a naglo smanjuje čvrstoću i žilavost materijala. Najčešće zahvaća nehrđajuće čelike, legure na bazi nikla i aluminija. Tom tipu korozije posebno su podložni austenitni i feritni nehrđajući čelici.

Uvjeti nastajanja interkristalne korozije austenitnih Cr-Ni čelika su:

- Pri temperaturama od 800 do 400 °C, zbog difuzijskih procesa i velike sklonosti ugljika prema Cr te preniske brzine hlađenja, dolazi do tzv. senzibilizacije austenita, odnosno formiranja Cr_{23}C_6 karbida na granicama zrna. Nastali spojevi imaju visoki sadržaj Cr (~ 94 %) čime se osiromašuje područje uz granice zrna s kromom, nakon čega ta granična područja više ne ispunjavaju nužne uvjete postojanosti na koroziju ($\text{Cr} < 12 \%$).
- U elektrolitu se zatvara galvanski članak između formiranih karbida kao katode i anodnog područja sa smanjenim udjelom kroma. Rezultat je razaranje granica kristalnih zrna što ima poguban utjecaj na mehanička svojstva.

Na slici 8 prikazana je interkristalna korozija hladno valjanog austenitnog nehrđajućeg čelika.



Slika 8. Intekristalna korozija hladno valjanog austenitnog nehrđajućeg čelika [13]

Smanjenje sklonosti interkristalnoj koroziji postiže se:

- snižavanjem udjela ugljika $\text{C} < 0,03 \%$ što onemogućuje izlučivanje karbida,
- legiranjem karbidotvornim metalima Ti, Nb, Ta, koji su jači karbidotvorci od Cr pa grijanjem nastaju karbidi TiC , NbC , TaC , a ne potencijalno opasni Cr_{23}C_6 (stabilizacija) [11].

Ako su se u čeliku po granicama zrna već izlučili kromovi karbidi, tj. ako je došlo do senzibilizacije, nastalo stanje može se popraviti žarenjem (1050 do 1100 °C, 10 do 40 min), pri čemu se Cr_{23}C_6 karbidi ponovno otapaju u austenitu. Nakon žarenja potrebno je čelik gasiti u vodi kako bi se spriječilo dulje zadržavanje čelika u kritičnom području između 400 i 800 °C gdje nastaju kromovi karbidi.

2.2.3. Galvanska korozija

Galvanska (bimetalna) korozija nastaje pri spajanju dvaju ili više materijala različitog potencijala u elektrolitu, pri čemu dolazi do korozije onog metala koji ima niži električni potencijal. Spajanjem dvaju metala različitog potencijala u elektrolitu dolazi do formiranja galvanskog članka, u kojemu je elektronegativniji metal anoda, a elektropozitivniji metal katoda. Zbog razlike potencijala dolazi do toka električne struje od anode prema katodi i oksidacije anode. Svi se metali mogu ponašati kao anoda ili kao katoda, ovisno o njihovu elektrodnom potencijalu u odnosu jednog prema drugome u galvanskom nizu. Galvanski niz je raspored metala ili legura prema njihovu elektrodnom potencijalu izmjerenu u specifičnome mediju u odnosu prema određenoj referentnoj elektrodi. Metal nižega elektrodnog potencijala ponaša se kao anoda, i on korodira. Galvanski niz upućuje na tendenciju za galvansku koroziju, ali ne daje informacije o brzini moguće korozijske reakcije. Najčešće se galvanski niz prikazuje za uvjete morske vode i služi kao smjernica za izbor materijala, no praksa pokazuje da to treba činiti s oprezom. Promjene sastava elektrolita i temperature mogu uzrokovati značajne promjene u redosljedu galvanskog niza.

Slika 9 prikazuje galvansku koroziju nastalu zbog razlike potencijala između vijka i podloške.



Slika 9. Galvanska korozija nastala zbog razlike potencijala između vijka i podloške [14]

Također, u galvanskom se nizu može primjetiti da se neke vrste materijala nalaze na po dva mjesta u nizu, u aktivnu ili pasivnu stanju. Razlog tomu je što su neki metali i legure skloni stvaranju površinskih filmova posebice u oksidacijskoj okolini. Ti filmovi "premještaju" mjereni potencijal u smjeru plemenitijih metala. U tom se stanju materijal smatra pasivnim. Sama razlika potencijala nije dovoljna za procjenu rizika od galvanske korozije. Na njezinu pojavu i intenzitet znatan utjecaj imaju i odnos površina anode i katode, temperatura, protok fluida, sastav i vodljivost elektrolita, itd. Načelno bi najveću ploštinu trebao imati neplemenitiji metal u kontaktu, jer se na taj način smanjuje gustoća korozijske struje (manja je površina za redukciju). U protivnom, dolazi do ubrzanog trošenja anode. Zato se, primjerice, spojni elementi (zavari, vijci i zakovice) redovito izrađuju od metala plemenitijeg nego što je osnovni metal konstrukcije. Ako je nužno koristiti različite metale u konstrukciji, treba birati metale koji se nalaze što je moguće bliže u galvanskom nizu ili ih je potrebno međusobno izolirati prevlakama. Ako se raznorodni materijali nalaze u elektrolitu i ako su spojeni, a međusobno dobro izolirani, korozijski proces neće nastupiti bez obzira na njihova svojstva i različite elektrokemijske potencijale [10, 11].

2.2.4. Korozija u procijepu

Korozija u procijepu naziv je za korozijsku pojavu u uskim površinskim pukotinama ili u procijepima konstrukcijske izvedbe materijala istih korozijskih potencijala. U takvim pukotinama i procijepima dolazi do nakupljanja vode i nečistoća, povećava se kislost otopine, smanjuje se pH-vrijednost te povećava koncentracija agresivnih čimbenika. Unutarnji dio procijepa postaje anodno područje dok se katodna reakcija zbiva na vanjskom dijelu procijepa.

Na slici 10 prikazana je korozija u procijepu.



Slika 10. Korozija u procijepu [15]

Korozija u procijepu također nastaje i zbog neravnomjerne raspodjele kisika pri čemu se anode smještaju na mjestima manje pristupačnosti, a katode na mjestima veće pristupačnosti. Tako nastali korozijski članci nazivaju se člancima diferencijalne aeracije. Zbog otežana pristupa kisika u procijep, metalna ploha u njemu djeluje kao anoda. Zbog toga često intenzivno korodiraju navoji vijaka i matica. Pojava tog oblika korozije osobito je povezana s oblikovanjem konstrukcije kao i tehnologijom njezine izrade.

Slika 11 prikazuje koroziju u procijepu između matice i podloške.



Slika 11. Korozija u procijepu između matice i podloške [16]

Smanjenje sklonosti koroziji u procijepu postiže se izbjegavanjem uskih procijepa pri konstruiranju, izbjegavanjem naslaga, katodnom zaštitom, izbjegavanjem stagnacije medija te osiguravanjem drenaže. Sa stajališta korozijske postojanosti zavarenih spojeva potrebno je dati prednost kontinuiranim i pravilno protaljenim (posebno u korijenskom dijelu) sučeonim zavarenim spojevima nad isprekidanim i preklopnim spojevima [11].

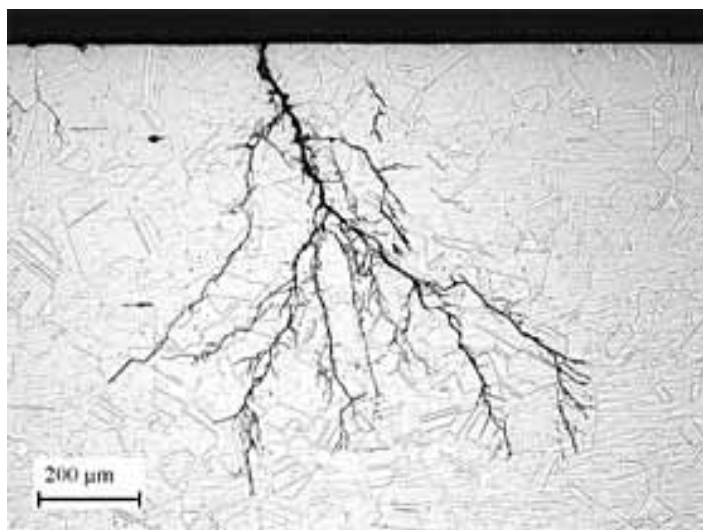
2.2.5. Napetosna korozija

Napetosna korozija (engl. SCC - Stress Corrosion Cracking) je oblik korozije koji nastaje zbog istodobnog djelovanja agresivnog okruženja i vlačnih naprezanja u materijalu konstrukcije. Vlačna naprezanja su uglavnom posljedica zaostalih naprezanja zbog hladne deformacije ili zavarivanja, ali mogu biti i vanjska nametnuta naprezanja, primjerice, kod

ovjesnih elemenata visećih mostova ili spuštenih stropova. Pukotine napreduju okomito na smjer vlačnog opterećenja, a šire se interkristalno ili transkristalno. Za napetosnu koroziju istodobno moraju biti ispunjena tri uvjeta:

1. Sklonost materijala napetosnoj koroziji (čisti metali su manje skloni u odnosu na legure),
2. Prisutnost agresivnog medija (posebno uz povišene temperature) koji u kombinaciji s materijalom pogoduje nastanku napetosne korozije,
3. Postojanje unutarnjeg ili vanjskog naprezanja.

Slikom 12 prikazana je napetosna korozija austenitnog čelika.



Slika 12. Napetosna korozija austenitnog čelika (316L) [17]

Napetosna korozija obično se veže za nehrđajuće čelike, i to austenitne i martenzitne, dok su feritni otporni. Napetosna korozija nehrđajućih čelika najčešće se pojavljuje u elektrolitima koji sadržavaju Cl^- i OH^- ione (visoka pH-vrijednost) ili H_2S , pri čemu važnu ulogu ima i temperatura eksploatacije. Na temperaturi ispod $\sim 55^\circ\text{C}$ ovaj oblik korozije se uglavnom ne pojavljuje. Transkristalni lom nastupa najčešće pri temperaturama većim od 80°C , dok je pri nižim temperatura češći slučaj interkristalnog loma.

Pri primjeni ugljičnih i niskolegiranih čelika (npr. u rafinerijama) posebno je opasna sulfidna napetosna korozija (engl. SSC Sulphide Stress Cracking) koja nastupa ako je vlačno napregnuta konstrukcija u dodiru sa sumporovodikom (H_2S). Reakcijom željeza i sumporovodika stvara se atomarni vodik koji difundira u kristalnu rešetku, uzrokuje izvijanje i napetost rešetke što dovodi do pojave mikropukotina. Čelici su osjetljiviji na sulfidnu

napetosnu koroziju što im je viša čvrstoća (tvrdoća). Prihvatljivima se drže vrijednosti granice razvlačenja $R_{p0,2}$ 660 N/mm² odnosno tvrdoće HRC < 22. Austenitni Cr-Ni čelici pokazuju dobru otpornost na napetosnu koroziju u sulfidnom okruženju [18].

Napetosna korozija je problematična za predviđanje jer su korozijski procesi teško uočljivi, a rezultiraju velikim gubitkom čvrstoće te duktilnih svojstava materijala, poslije i lomom konstrukcije, a sve to uz mali gubitak mase materijala. Oštećenja koja nastaju zbog te vrste korozije su neočekivana i nerijetko uzrokuju visoke troškove. Smanjenje sklonosti napetosnoj koroziji postiže se sniženjem napetosti toplinskom obradom, konstrukcijskim izmjenama, obradom mlazom sačme i sl. Sklonost se također može smanjiti korištenjem inhibitora, katodnom zaštitom, zamjenom metala ili deaktivacijom medija [8, 11].

Na slici 13 prikazana je napetosna korozija austenitnog nehrđajućeg čelika.



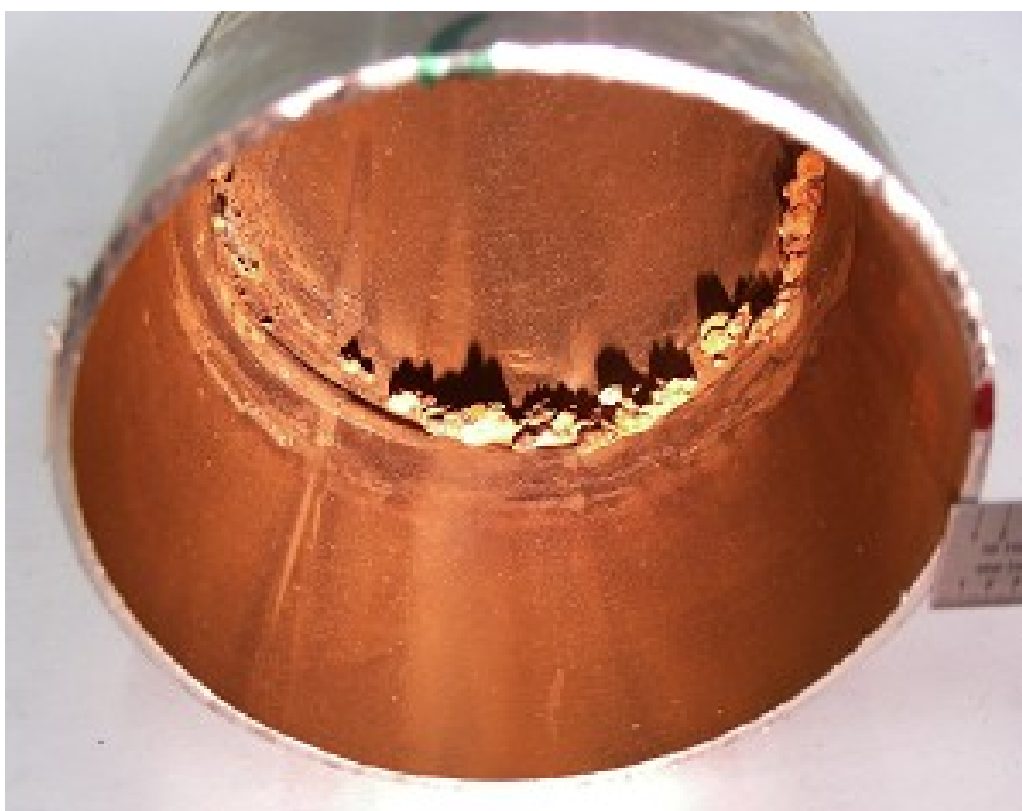
Slika 13. Austenitni nehrđajući čelik (316Ti) zahvaćen napetosnom korozijom [19]

2.2.6. Mikrobiološki poticana korozija

Mikrobiološki poticana korozija uzrokovana je nakupljanjem i razmnožavanjem mikroorganizama, aerobnih ili anaerobnih, na površini nehrđajućeg čelika. Površina čelika oštećena djelovanjem mikroorganizama izgleda slično površini oštećenoj nekim drugim

oblicima korozije. Metabolički produkti mikroorganizama sadržavaju hidrokside i hidratirane okside trovalentnog željeza, te manganova oksida (MnO_2). Kod mikrobiološke korozije moguće su iznenadne pojave izrazitih korozijskih oštećenja, a javljaju se u gotovo neutralnim vodama, pri sobnoj temperaturi, odnosno u uvjetima u kojima se proces korozije odvija pri malim brzinama. Slike 14 i 15 prikazuju primjer mikrobiološki potaknute korozije na unutarnjoj stijenci cijevi od nehrđajućeg čelika kroz koju je protjecala pitka voda.

Mehanizam mikrobiološki poticane korozije je istovjetan mehanizmu jamičaste korozije, a do razvoja korozije dolazi zbog nedostatka kisika ispod nakupina mikroorganizama, što onemogućuje održavanje kompaktnog pasivnog oksidnog filma na površini čelika [1].



Slika 14. Mikrobiološki poticana korozija u području zavora na unutarnjoj stijenci cijevi od nehrđajućeg čelika [20]

Mehanizam početnog stadija mikrobiološki izazvane korozije može se opisati sljedećim fazama:

- privlačenje i kolonizacija željeznih i željezo-manganskih bakterija u području zavarenog spoja,
- mikrobiološko koncentriranje željeznih i manganskih produkata - u prvom redu klorida, obzirom da je klorid dominantan anion u vodi,

- mikrobiološka oksidacija u odgovarajuće Fe - i Mn - kloride, koji su pojedinačno ili u kombinaciji izuzetno korozivni spram austenitnog Cr-Ni čelika,
- razaranje zaštitnog oksidnog filma na površini koji je već ionako oslabljen manjkom kisika ispod naslage.

Čelik je moguće zaštititi od mikrobiološke korozije sprečavanjem mikrobiološkog nakupljanja (bio-filma) na površini, a pri tome se koriste sljedeće metode zaštite:

- termička sterilizacija medija,
- izlaganje medija ultraljubičastom zračenju,
- tretiranje medija ozonom (O_3),
- ultrafiltracija (membranska filtracija medija),
- reverzna osmoza,
- katodna zaštita,
- smanjenje hrapavosti površine nehrđajućeg čelika mehaničkom, kemijskom ili elektrokemijskom obradom,
- izbjegavanje stagnacije medija u odnosu na površinu čelika,
- čišćenje površine od bio-filma i toplinskih nijansi [21].



Slika 15. Mikrobiološki poticana korozija na unutarnjoj stijenci cijevi od nehrđajućeg čelika [22]

3. ČELIČNI LJEVOVI

Lijevom se smatra svaka metalna legura koja nakon ulijevanja u kalup i skrućivanja (kristalizacije) nije bila podvrgnuta niti toplom niti hladnom oblikovanju deformiranjem.

Željezni se ljevovi u širem smislu dijele na:

- ljevove s manje 2 % C (čelične ljevove),
- ljevove s više od 2 % C [23].

3.1. Općenito o čeličnim ljevovima

Čelični su ljevovi općenito slabijih mehaničkih svojstava nego čelici ekvivalentnih sastava i stanja. Ekonomičniji su za uporabu, osobito ako se radi o proizvodima kompliciranih oblika, koje bi bilo nemoguće izraditi obradbom odvajanjem čestica ili oblikovanjem deformiranjem.

Nelegirani i legirani čelični ljevovi su željezna legura s najviše 2 % C, koja se nakon (najčešće) lijeva u pješčani ili keramički kalup te koja se nakon skrućivanja (kristalizacije) više ne oblikuje deformiranjem nego se oblik konačno dotjeruje samo obradbom odvajanjem čestica, a svojstva reguliraju toplinskom obradbom ako je to potrebno. Taljenje se najčešće provodi u tiganjskim pećima, malim konverterima, Siemens-Martinovim pećima i elektropećima [23].

Slika 16 prikazuje lijevanje čelika.



Slika 16. Lijevanje čelika [24]

Nelegirani čelični ljev sadrži manje od 0,5 % Si, 0,8 % Mn, 0,1 % Al, 0,1 % Ti, 0,25 % Cu, 0,09 % P, 0,06 % S, a mehanička svojstva mu uglavnom ovise o sadržaju ugljika.

Legirani čelični ljev sadrži obično više od 0,8 % Mn te udjele nekih od legirajućih elemenata iz niza Ni, Cr, Mo, V, Ti, Cu. Ako ljev sadrži manje od 5 % legirajućih dodataka on se dogovorno naziva niskolegiranim, a ako ih sadrži više od 5 % naziva se visokolegiranim.

Uporabu legiranih čeličnih ljevova treba svesti samo na najnužniju mjeru odnosno samo na slučajeve kada nelegirani čelični ljev nikako ne može zadovoljiti traženim zahtjevima. Tražena svojstva legiranih čeličnih ljevova postižu se samo u slučaju kad je pravilno proveden postupak taljenja, postupak lijevanja u korektno izrađen kalup te prikladan postupak toplinske obrade. Sve ove faze dobivanja proizvoda trebaju biti brižljivo kontrolirane zbog visoke vjerojatnosti pogrešaka pri provođenju osjetljivih proizvodnih operacija.

Uza sve ovo treba još računati i s razmjerno visokim troškovima proizvodnje prije svega zbog visokog utroška energije za taljenje, ali i zbog čestih strukturnih anomalija koje nastupaju tijekom ohlađivanja odljevka (npr. štetna Widmannstettenova struktura, nepovratno pogrubljeno zrno kod onih visokolegiranih ljevova, koji nemaju polimorfnu pretvorbu iz austenita u ferit i perlit). Nepovratne promjene često uzrokuju "škart", što naravno također utječe na povišenje troškova proizvodnje [23].

Mehanička svojstva

Vlačna čvrstoća (R_m) i konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$) dosežu svoje optimalne vrijednosti u pravilu tek nakon prikladne toplinske obradbe. Razmjerno velika odstupanja od propisanih vrijednost čvrstoće i granice razvlačenja treba pripisati ponajprije nejednoličnoj veličini kristalnih zrna, njihovoj nejednoličnoj orijentaciji i konačno nastajanju Widmannstaettenove strukture. Ta tipična ljevačka struktura djelomično će se ukloniti, a zrno usitniti pri toplinskoj obradbi normalizacijom pa će se čvrstoća i granica razvlačenja povisiti, ali samo ako se radi o odljevima nadkritičnih debljina stijenki. Naime, stijenke podkritičnih debljina već imaju sitnozrnatu i jednoličnu strukturu, pa im normalizacija više ne može ništa poboljšati.

Prema nekim spoznajama čelični će se ljev povoljnije ponašati pri povišenim temperaturama nego čelik jednakog sastava zahvaljujući upravo grubljem i neorijentiranom kristalnom zrnju. Dinamička izdržljivost (R_d) odgovarajućeg čelika redovito je znatno povoljnija nego dinamička izdržljivost čeličnog lijeva. Dok se kod čelika može općenito računati s omjerom $R_d : R_m = 0,5...0,6$, kod čeličnih se ljevova jedva doseže vrijednost $R_d : R_m = 0,25...0,4$. I ovu negativnu pojavu kod čeličnoga lijeva treba pripisati grubom i nejednoličnom zrnju koje djeluje urezno, kao što uostalom djeluju i neizbježne mikrošupljine.

Žilavost čeličnih ljevova snižava se porastom udjela ugljika, što je uz pogoršanje zavarljivosti, i glavni razlog ograničenja udjela ugljika u odljevcima, na najviše 0,5 %. S porastom temperature do oko 400 °C raste žilavost. Daljnjim rastom temperature žilavost pada. Na temperaturi nižoj od sobne snižava se žilavost čeličnih odljevaka pa čelične odljevke s BCC rešetkom ne treba primjenjivati pri temperaturama nižim od oko -20 °C. Nasuprot tome, čeličnim odljevcima s FCC rešetkom ne ograničava se uporaba pri temperaturama ispod -20 °C.

Livljivost

Livljivost je, općenito, svojstvo ispunjavanja kalupa taljevinom i prvenstveno ovisi o visini temperature ulijevanja, optimalnim udjelima fosfora i što nižim udjelima sumpora te besprijeckornoj rafinaciji (propuhivanjem zraka ili kisika) i dezoksidaciji (dodavanjem silicija, aluminijsa, itd.). Pri lijevanju čeličnoga lijeva treba raditi brzo budući da se čelični ljevovi ne pothlađuju u većoj mjeri pa se može dogoditi da se u uljevnim kanalima ili uskim prolazima već izluče kristali mješanci, koji će spriječiti daljnji tijek dolazećoj novoj taljevini u kalupu.

Obradivost odvajanjem čestica čeličnoga lijeva približno je jednaka onoj odgovarajućeg čelika. U nekim slučajevima ta obradivost je čak i bolja. Preporuča se strojna obrada u stanju Widmannstättenove strukture, prije uobičajene obrade normalizacijom. Može bitne teškoće pri obradbi nadeutektoidnih čeličnih ljevova smanjuju se toplinskom obradom mekog žarenja ili sferoidizacije [23].

Toplinska obrada

Za mehanički opterećene odljevke osnovni postupak je normalizacija koja se sastoji od austenitiziranja i hlađenja na mirnom zraku. Na taj se način uklanja gruboigličasta Widmannstättenova mikrostruktura i postiže sitnije feritno-perlitno zrno.

Nakon normalizacije odljevci se podvrgavaju žarenju za smanjenje zaostalih naprezanja koje se sastoji od ugrijavanja na temperaturu do oko 600 °C i sporog hlađenja. Ovaj se postupak primjenjuje i nakon zavarivanja.

Kod legiranih ljevova od kojih se traži bolja žilavost, uz visoku vlačnu čvrstoću, provodi se poboljšavanje (kaljenje i visoko popuštanje) ukoliko je to ostvarivo s obzirom na dimenzije odljevaka.

Vrste legiranih čeličnih ljevova kod kojih se traži korozijska postojanost podvrgavaju se gašenju nakon držanja na visokoj temperaturi. Na taj se način sprječava izlučivanje karbida kao drugih štetnih faza u mikrostrukturi.

Vatrootporni odljevci od legiranog čeličnog lijeva koji su namijenjeni radu pri vrlo visokim temperaturama (do 1100 °C), toplinski se obrađuju postupkom žarenja (austenitiziranje pri visokoj temperaturi i hlađenje u peći).

Kako je već spomenuto, želi li se poboljšati obradivost odvajanjem čestica, odljevci se podvrgavaju sferoidizaciji. Tim postupkom karbidi poprimaju kuglasti oblik [25].

Primjena

Čelični lijev upotrebljava se tamo gdje ne bi zadovoljila svojstva sivog ili nodularnog lijeva te gdje bi oblikovanje nekim drugim postupkom bilo neekonomično ili čak nemoguće. Primjeri tipične primjene su:

- dijelovi preša (stalci, okviri, stolovi),
- kućišta diferencijala kamiona i autobusa,
- rotor toplinskih strojeva (nelegirani čelični lijev za radne temperature ispod 400 °C, a niskolegirani za radne temperature do oko 550 °C),
- veliki zupčanici s grubo odlivenim zubima, veći lančanici,
- bandažni prsteni velikih rotacijskih peći u proizvodnji cementa,
- kućišta ventila, reduktora, većih kartera i mjenjača automobila,
- stapajice, ojnice i križne glave brodskih i ostalih velikih motora (ukoliko bi zbog velikih dimenzija bilo nemoguće kovanje),
- bubnjevi automobilskih kočnica,
- brodski propeleri (katkada),
- kućišta sporohodnih pumpi i kompresora, kućišta elektromotora,
- okviri valjačkih stanova,
- dijelovi lokomotiva, vagona i tramvaja (ukoliko su opterećeni dinamički) [23].

3.2. Nehrdajući čelični ljevovi

Korozijski postojani, ili kako ih se češće naziva, nehrđajući čelični ljevovi su visokolegirani ljevovi koji se temelje na Fe-C, Fe-C-Cr i Fe-Cr-Ni sustavima. Da bi čelični lijev bio korozijski postojan, mora ispunjavati dva glavna uvjeta. Prvi uvjet je legiranje s minimalno 12 % kroma pri čemu navedeni maseni udio kroma mora biti u potpunosti otopljen u metalnoj osnovi (kristalu mješancu), a nikako ne smije biti vezan u različitim spojevima (karbidi, karbonitridi i sl.). Drugi uvjet kemijske postojanosti čeličnog lijeva je postojanje homogene

monofazne mikrostrukture kako bi se izbjegao nastanak galvanskih članaka koji u vodljivim medijima mogu prouzročiti korozijsko trošenje materijala. Većina nehrđajućih čeličnih ljevova ima monofaznu (austenitnu, feritnu ili martenzitnu) mikrostrukturu, ali ovaj uvjet ne mora nužno biti ispunjen pa tako postoje i nehrđajući čelični ljevovi čiju mikrostrukturu čine dvije (dupleks) [26, 27].

Nehrđajući čelični ljevovi imaju podjednaku korozijsku postojanost u usporedbi s ekvivalentnim čelicima, ali im se postojanost može smanjiti uslijed nečistoća, mikrosegregacije ili nedostatka homogenosti. Toplinska obrada i zavarivanje također mogu smanjiti korozijsku postojanost pa ti postupci zahtijevaju posebne mjere opreza. Vlačna čvrstoća i granica razvlačenja su također podjednake onima kod čelika sličnog kemijskog sastava i mikrostrukture [28].

3.2.1. Utjecaj legirnih elemenata

Pored kroma, korozijska postojanost može se povećati dodavanjem nikla i molibdena. Krom, nikal i molibden su osnovni legirni elementi kod nehrđajućih čeličnih ljevova. Kako se naknadno eventualno podvrgavaju samo toplinskoj obradi, a ne toplom ili hladnom deformiranju, mikrostruktura, mehanička svojstva te korozijska postojanost nehrđajućih čeličnih ljevova ovise ponajviše o njihovom kemijskom sastavu. Stoga se svojstva modificiraju i dodatnim legirnim elementima: dušikom, niobijem, tantalom, titanom i sumporom u količini manjoj od 1 % te bakrom, manganom, silicijem i aluminijem u nešto većem udjelu od 1 % [28].

Slika 17 prikazuje spomenik Jeanu Sibeliusu u Helsinkiju, napravljen od nehrđajućeg čeličnoj lijeva.



Slika 17. Spomenik Jeanu Sibeliusu u Helsinkiju, napravljen od nehrđajućeg čeličnoj lijeva [29]

Krom

Korozijski postojan čelični ljev sadrži minimalno 12 % kroma. Krom treba biti u potpunosti otopljen u metalnoj osnovi što osigurava formiranje stabilnog oksidnog sloja na površini. Taj oksidni sloj sprječava daljnju oksidaciju i koroziju u normalnim uvjetima.

Oksidni sloj nastaje spontano kao rezultat kemijske reakcije između kroma u čeličnom lijevu i kisika iz zraka pa se zbog toga često naziva i pasivnim filmom. Vrlo je tanak, svega 1 do 5 nm, veoma dobro prianja uz površinu lijeva, a također je i samoobnovljiv u različitim medijima (osim u onima koji sadrže kloride). Krom također poboljšava otpornost na puzanje, a u nekim ljevovima smanjuje opasnost od pougljičavanja [26, 28].

Nikal

Nikal u čeličnim ljevovima promiče austenitnu mikrostrukturu. Dodavanjem nikla poboljšava se žilavost, duktilnost i zavarljivost. Također se poboljšava i otpornost na oksidaciju, pougljičavanje i difuziju dušika. Nikal povišuje otpornost na umor na povišenoj temperaturi, te korozijsku postojanost u jakim, osobito reducirajućim kiselinama [28].

Molibden

Dodatkom molibdena raste otpornost na rupičastu i koroziju u procjepu u kloridnom okruženju, povećava se otpornost na sumpornu, klornu i fosforu kiselinu te se poboljšavaju mehanička svojstva austenitnih i martenzitnih nehrđajućih ljevova na povišenoj temperaturi [28].

Ostali elementi

Prisutnost malih količina dušika tijekom taljenja je neizbježna, a u neke se ljevove dodaju s namjerom. Dodatkom dušika u austenitne i dupleks nehrđajuće ljevove poboljšava se otpornost na rupičastu koroziju i usporava se nastajanje i izlučivanje sigma-faze. U određenom udjelu i u kombinaciji s manganom, može zamijeniti skupi nikal.

Titan, niobij i tantal tvore karbide s ugljikom te na taj način preveniraju senzibilizaciju i sprječavaju nastanak interkristalne korozije. Legiranje niobijem povišuje i otpornost na visokotemperaturno puzanje.

Sumpor, selenij i olovo poboljšavaju obradivost odvajanjem čestica, tj. rezljivost.

Dodatak bakra poboljšava otpornost na sumpornu kiselinu.

Silicij se dodaje nehrđajućim čeličnim ljevovima kako bi poboljšao livljivost i otpornost na oksidaciju. U čeličnim ljevovima predviđenim za rad iznad 815 °C udjel silicija je ograničen na 1,5 % jer snižava otpornost na visokotemperaturno puzanje.

Aluminij također povećava otpornost na oksidaciju [28].

3.2.2. Podjela korozijski postojanih ljevova

Nehrđajući čelični ljevovi dijele se u dvije osnovne skupine:

- 1) Korozijski postojani ljevovi za primjenu do 650 °C,
- 2) Korozijski i toplinski postojani ljevovi za primjenu iznad 650 °C.

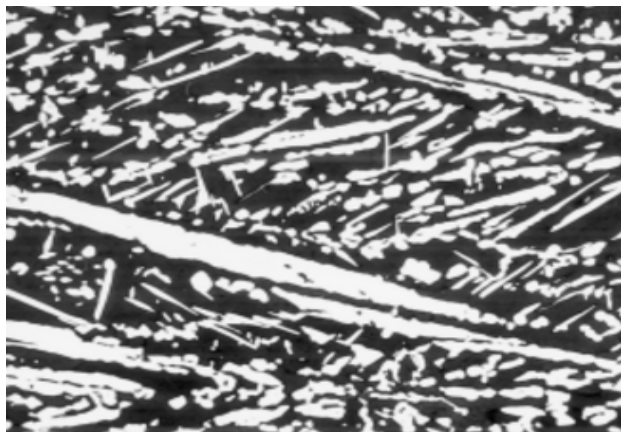
Da bi čelični ljevovi bili postojani u korozivnim sredinama, udio ugljika i udio izlučenih karbida u mikrostrukтури moraju biti niski. Maseni udio ugljika uglavnom je ispod 0,2 %, a nekada čak niži od 0,03 %.

Na osnovi mikrostrukture, nehrđajući čelični ljevovi dijele se na martenzitne, austenitne i dupleks (austenitno-feritne) čelične ljeveve.

3.2.2.1. Martenzitni nehrđajući čelični ljev

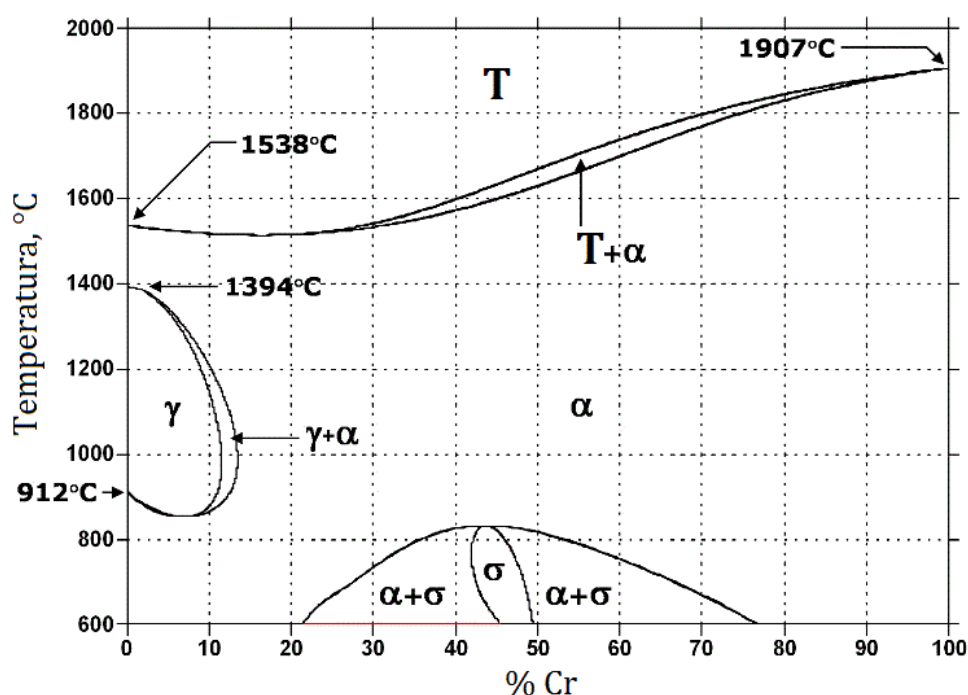
Martenzitni nehrđajući čelični ljevovi su legure temeljene na trojnom sustavu Fe-Cr-C. Imaju povišeni udio ugljika (0,15 do 1,2 %), iznad 13 % kroma (do 18 %) te mogu sadržavati i do 1,3 % molibdena i 2,5 % nikla. Martenzitna mikrostrukтура ove skupine čeličnih ljevova (BCT rešetka) postiže se alatropskom transformacijom austenita, odnosno kaljenjem na zraku ili u ulju (i naknadnim popuštanjem) što im daje optimalna mehanička svojstva i korozijsku postojanost [7, 26].

Na slici 18 vidljiva je mikrostrukтура martenzita.



Slika 18. Martenzitna mikrostrukтура [30]

Formiranje mikrostrukture martenzitnih nehrđajućih čeličnih ljevova može se promatrati u sustavu željezo-krom na slici 19. Feritna faza s prostorno centriranom kubnom rešetkom (BCC) prisutna je u širokom rasponu temperatura i udjela. Austenitna faza (FCC) pojavljuje se u temperaturnom intervalu od 800 do 1400 °C kod legura koje sadrže do 12,7 % kroma u području koje se, zbog specifičnog oblika, zove gama petlja. Pri ravnotežnim uvjetima hlađenja austenit iz gama petlje transformira se ponovo u ferit, a pri bržem ohlađivanju (nadkritičnom brzinom hlađenja) u martenzit. Dodavanjem ugljika i ostalih gamagenih elementa u sustav Fe-Cr širi se gama petlja, stabilizira austenitna faza i olakšava transformacija austenita u martenzit [26].



Slika 19. Fazni dijagram za sustav Fe-Cr

Transformacija počinje na temperaturi M_S (između 300 i 700 °C), a završava na temperaturi M_F koja je najčešće oko 150 do 200 °C ispod M_S . Obje temperature ovise uglavnom o kemijskom sastavu čelika. Ugljik i većina drugih legirnih elemenata pomiču ih prema nižim vrijednostima. Kod većine martenzitnih čeličnih ljevova s udjelom ugljika između 0,1 i 0,25 % temperatura M_S je u rasponu od 200 do 400 °C, pa ne postoji opasnost da se potpuna transformacija austenita u martenzit neće obaviti hlađenjem do sobne temperature. Martenzitni čelični ljevovi s većim udjelom legirnih elemenata, a osobito oni koji sadrže 4 % i više Ni, imaju M_F temperaturu nižu od sobne. Kod njih se često u mikrostrukтури uz martenzit

nalazi i zaostali austenit. Zaostali austenit je ponekad poželjan u mikrostrukturi martenzitnih čeličnih ljevova jer, u određenim uvjetima, povisuje žilavost.

Različita mikrostrukturna stanja, a samim time i mehanička svojstva (čvrstoća, tvrdoća i žilavost), mogu se postići toplinskom obradom. Tipična toplinska obrada martenzitnih nehrđajućih čeličnih ljevova sastoji se od žarenja u svrhu poboljšanja rezljivosti i deformabilnosti čelika u hladnom stanju (sferoidizacijsko žarenje), austenitiziranja s ciljem postizanja potpuno austenitne ili austenitno-karbidne mikrostrukture, nadkritičnog hlađenja pri kojem austenit prelazi u martenzit te popuštanja kojim se povisuje žilavost i duktilnost martenzitne mikrostrukture. Nakon toplinske obrade, osim martenzita, u mikrostrukturi martenzitnih nehrđajućih čelika može biti karbida i već spomenutog zaostalog austenita. Volumni udio i veličina karbidnih čestica te količina zaostalog austenita, direktno utječu na tvrdoću, čvrstoću, žilavost, korozijsku i tribološku postojanost čelika [18, 26].

Sferoidizacijsko (meko) žarenje

Sferoidizacijsko ili meko žarenje postupak je ugrijavanja čelika na odgovarajuću temperaturu (za martenzitni lijev od 620 do 860 °C), duljeg držanja na toj temperaturi (5 do 6 sati) i vrlo sporog hlađenja (50 °C/h). Karbidi koji se nalaze u feritnoj metalnoj osnovi, zadržavanjem na temperaturi žarenja, poprimaju kuglasti oblik. Time se smanjuje tvrdoća čeličnog lijeva i poboljšavaju svojstva obradivosti. Temperatura i vrijeme žarenja utječu na maseni udio i veličinu karbidnih čestica. Što je viša temperatura to je niža tvrdoća i bolja oblikovljivost čeličnog lijeva, ali se povećava opasnost od rasta zrna što loše utječe na neka mehanička svojstva. Martenzitni nehrđajući čelični ljevovi najčešće se isporučuju u sferoidizacijski žarenom stanju jer u takvom stanju imaju dobru rezljivost i oblikovljivost pa se lakše oblikuju u konačni (ili skoro-konačni) oblik. Naknadnim kaljenjem i popuštanjem postižu se zahtijevana eksploatacijska svojstva.

Kaljenje

Kaljenje se sastoji od austenitizacije, gašenja i po potrebi dubokog hlađenja.

1) Austenitizacija

Da bi se postigla željena tvrdoća martenzitnog čeličnog lijeva nužno je zagrijati lijev na temperaturu austenitizacije, tj. na temperaturu na kojoj je mikrostruktura potpuno austenitna ili austenitna s određenim udjelom neotopljenih karbida. Samo iz austenita, uz dovoljno brzo hlađenje, može nastati martenzit. Temperatura austenitizacije martenzitnih čeličnih ljevova je

u rasponu od 1000 do 1050 °C [31]. Pri višoj temperaturi austenitizacije jače se otapaju karbidi, okrupnjuju preostale karbidne čestice i veća je količina legirnih elemenata otopljenih u austenitnoj metalnoj osnovi, ali se povećava opasnost od rasta austenitnih zrna. Maseni udio legirnih elemenata otopljenih u austenitu izravno utječe na temperaturu početka (M_S) i završetka (M_F) pretvorbe austenita u martenzit, tj. na udio zaostalog austenita (A_Z), tvrdoću nakon kaljenja i tvrdoću nakon popuštanja. Volumni udio i veličina neotopljenih karbida utječe na veličinu i rast austenitnog zrna te na otpornost na trošenje. Osim temperature austenitizacije, važnu ulogu u postizanju željene mikrostrukture i traženih svojstava ima i trajanje austenitizacije. U pravilu, duljim zadržavanjem čeličnog ljeva na temperaturi austenitizacije tvrdoća nakon gašenja blago pada.

2) Gašenje

Nakon držanja na temperaturi austenitizacije, čelični ljev se hladi dovoljno velikom brzinom da se osigura prelazak austenita u martenzit. Budući da imaju visoki udio legirnih elemenata većina martenzitnih čeličnih ljevova je kaljiva na zraku. Gašenje se uglavnom provodi u ulju da se osigura potpuni prijelaz austenita u martenzit. Veća brzina gašenja može dovesti do deformacija i pukotina, a sporije hlađenje može prouzročiti nastanak precipitata i smanjenje tvrdoće. U gašenom stanju čelični ljev je tvrd, izrazito krhak, s puno zaostalih naprezanja, a ponekad i sa zaostalim austenitom u mikrostrukтури. Ako zaostalog austenita ima dosta, postoji opasnost od značajnijeg pada žilavosti tijekom popuštanja, kad se iz zaostalog austenita formira martenzit. Da se izbjegne zaostali austenit, ljev treba ili duboko hladiti do temperature M_F ili višestruko popušati.

3) Duboko hlađenje

Kod martenzitnih čeličnih ljevova kojima je temperatura M_F ispod sobne temperature i kod kojih gašenjem do sobne temperature u mikrostrukтури ostaje veći ili manji udio zaostalog austenita, nužno je duboko hlađenje. Sredstvo za duboko hlađenje je suhi led ili tekući dušik. Brzina hlađenja zaostalog austenita ne smije biti veća od 2 °C/min da se izbjegne toplinski šok. Prijelaz zaostalog austenita u martenzit na temperaturama duboko ispod ničice odvija se vrlo sporo. Ljev treba duboko hladiti u periodu od 24 do 36 sati da sav zaostali austenit prijeđe u martenzit.

Popuštanje

U kaljenom stanju martenzitni nehrđajući čelični ljev sastoji se većim dijelom od martenzita uz kojeg mogu biti prisutni karbidi, a vrlo često i zaostali austenit (ako gašenjem nije

dosegnuta temperatura M_F). U takvom stanju ljev je tvrd i krhak, s visokim zaostalim naprezanjima i praktički je neuporabiv. Smanjenje krhkosti, povećanje duktilnosti i smanjenje zaostalih naprezanja postiže se toplinskom obradom popuštanjem. Postupak popuštanja sastoji se od zagrijavanja na temperaturu popuštanja, držanja čeličnog lijeva na toj temperaturi i sporog hlađenja do sobne temperature. U pravilu se uvijek radi o visokotemperaturnom popuštanju. Temperatura popuštanja ovisi o vrsti čeličnog lijeva, uvijek je niža od temperature pretvorbe u austenit, a obično je oko 550 do 650 °C [18, 26, 31].

Svojstva

Martenzitni nehrđajući čelični ljevovi imaju široki raspon vrijednosti za čvrstoću i granicu razvlačenja. Granica razvlačenja može biti od 300 N/mm² u žarenom stanju, a u gašenom i popuštenom stanju do 800 N/mm², dok granica razvlačenja može doseći 950 N/mm² [31]. Glavno svojstvo martenzitnih čeličnih ljevova je ipak visoka tvrdoća (do 60 HRC) što je temelj za dobru otpornost na abrazijsko trošenje.

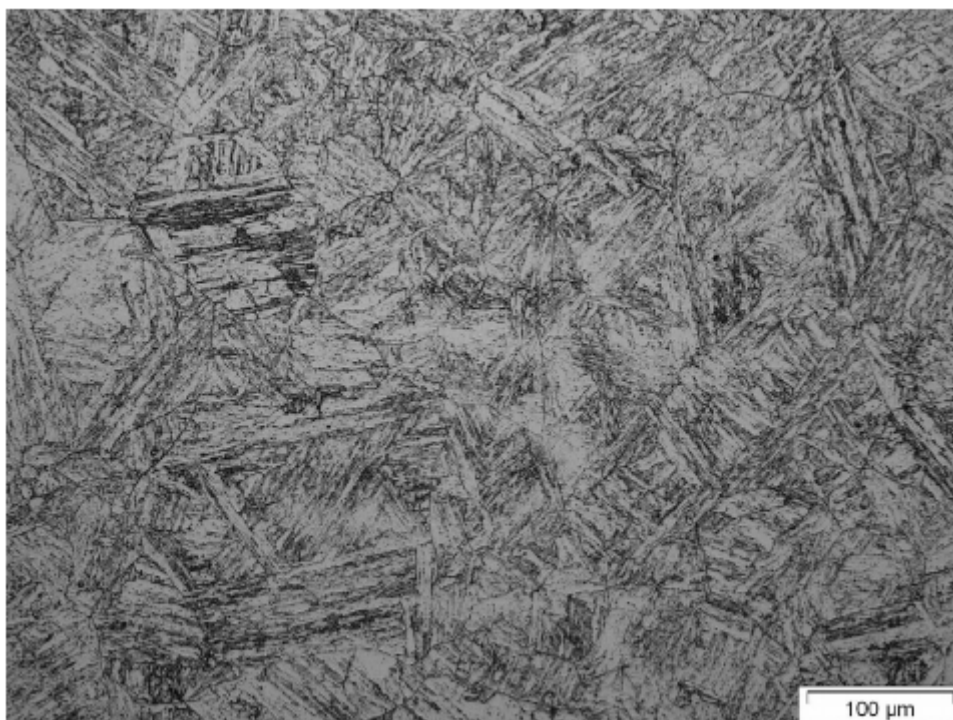
Općenito vrijedi da martenzitni čelici nemaju tako dobru korozijsku postojanost kao drugi nehrđajući čelični ljevovi. Uzrok tome je nešto niži sadržaj kroma i viši sadržaj ugljika nego kod drugih čeličnih ljevova. Zato se primjenjuju u uvjetima kad se od materijala traži visoka čvrstoća i tvrdoća uz blaže zahtjeve glede korozijske postojanosti.

Zbog nižeg sadržaja kroma i drugih legirnih elemenata jeftiniji su od ostalih nehrđajućih čeličnih ljevova.

Martenzitni nehrđajući čelični ljevovi su feromagnetični.

Ne koriste se na temperaturama višim od 650 °C zbog pada mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti.

Slika 20 prikazuje mikrostrukturu martenzitnog nehrđajućeg čeličnog lijeva CA6NM.



Slika 20. Mikrostruktura martenzitnog nehrđajućeg čeličnog ljeva CA6NM [32]

Imaju najlošiju zavarljivost od svih nehrđajućih čeličnih ljevova zato što pri hlađenju nakon zavarivanja u mikrostrukturi ostaje nepopušteni martenzit. Pri zavarivanju se moraju primijeniti posebne mjere opreza osobito za ljevove s više od 0,1 % C.

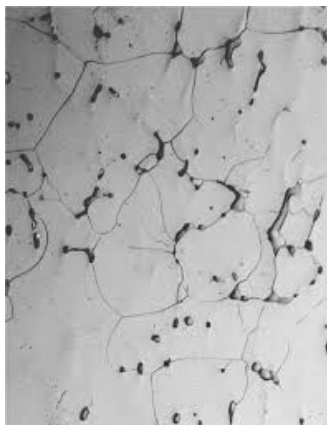
Primjenjuju se za lopatice parnih, plinskih i mlaznih turbina na relativno niskim radnim temperaturama, za parne cjevovode, vodne turbine, brane u kanalima sa slatkom vodom, cijevi i ventile u rafinerijama nafte, obloge valjaka za kontinuirano lijevanje i dr. Niskougljični supermartenzitni čelici koriste se za naftovode i plinovode. Čelici s višim udjelom kroma i ugljika koriste se za kirurške instrumente, pribor za jelo, zupčanike i osovine [26].

3.2.2.2. Austenitni nehrđajući čelični ljev

Austenitni nehrđajući čelični ljevovi nalaze se na prvom mjestu po ukupnoj proizvodnji i po broju različitih vrsta. Uglavnom sadrže 0,02 do 0,15 % C, 15 do 20 % Cr i 7 do 20 % Ni. Za razliku od austenitnih čelika, koji najčešće imaju monofaznu mikrostrukturu, u mikrostrukturi austenitnih nehrđajućih čeličnih ljevova uz austenit se nalazi se i određena količina ferita (5 do 40 %). Ferit smanjuje osjetljivost na napetosnu koroziju, poboljšava livljivost, zavarljivost i čvrstoću, ali uglavnom loše djeluje na žilavost. Utjecaj ferita na korozijsku postojanost ovisi

o sastavu, toplinskoj obradi i uvjetima primjene. Kako su neki korozivni mediji skloniji razaranju ili austenita ili ferita, prisutnost ferita u nekim agresivnim sredinama može biti korisna, ali može biti i štetna. Ferit zbog svoje „krhkosti 475 °C“ također može biti štetan pri duljem izlaganju austenitnog čeličnog lijeva temperaturama iznad 315 °C. Austenitni nehrđajući čelični ljevovi su djelomično magnetični zbog sadržaja ferita [28].

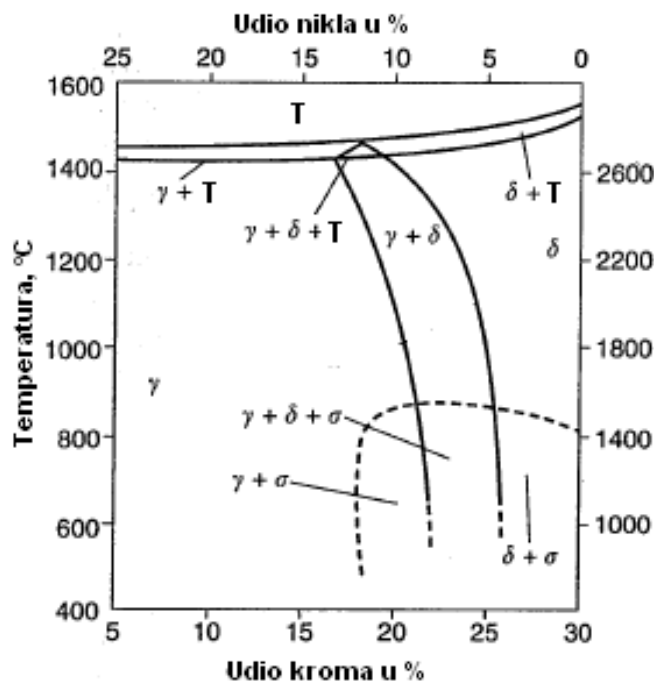
Na slici 21 vidljiva je mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čeličnog lijeva CF3M.



Slika 21. Mikrostruktura austenitnog nehrđajućeg čeličnog lijeva CF3M [33]

Zbog uvjeta antikorozivnosti maseni udio ugljika im treba biti što niži ($< 0,15\%$), a maseni udio kroma što viši ($> 16\%$). Maseni udio Ni treba biti što viši ($> 8\%$) zbog postizanja austenitne mikrostrukture. Moguće je dodavanje određene količine Mo, Ti, Nb, Ta, N i Cu. Svi su navedeni dodaci, osim dušika i bakra, alfa-genji pa dovode do pojave ferita u mikrostrukтури. Povišeni maseni udio dušika (0,2 do 0,4 %) djeluje na povišenje čvrstoće na sobnoj i niskim temperaturama te na otpornost na napetosnu i jamičastu koroziju. Ukupni maseni udio gama-genjih legirnih elemenata uglavnom prelazi 8%. Ugljik, iako nije legirni element također promiče austenitnu mikrostrukтуру, a dodaje se i zato što povisuje otpornost na puzanje [7, 26].

Feritna faza nastaje zbog segregacije alfa-genjih legirnih elemenata (ponajprije kroma) tijekom kristalizacije i naknadne toplinske obrade. Volumni udio delta-ferita najčešće ne prelazi 2 do 3 %. Njegova prisutnost u mikrostrukтури nije nužno nepoželjna, iako u određenim uvjetima može smanjiti duktilnost i žilavost austenitnih nehrđajućih čeličnih ljevova. Formiranje mikrostrukture kod austenitnih nehrđajućih čeličnih ljevova ovisno o sadržaju kroma i nikla može se pratiti u ravnotežnom pseudobinarnom Fe-Cr-Ni dijagramu sa 70 % Fe, prikazanom na slici 22 [26].



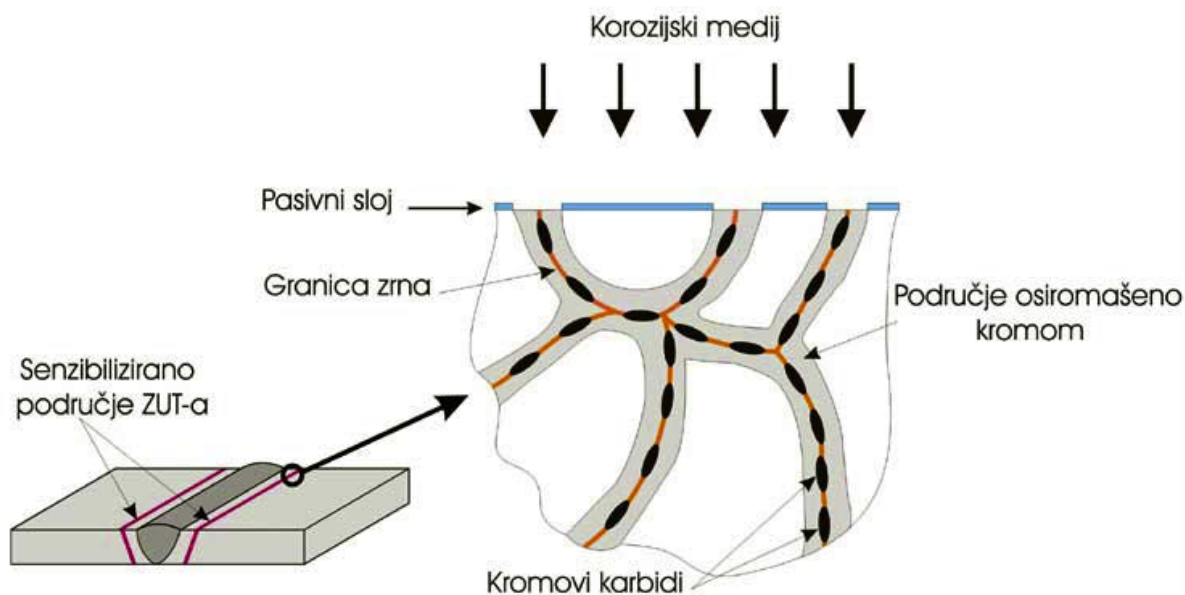
Slika 22. Pseudobinarni dijagram sustava Fe-Cr-Ni za 70% Fe [26]

Pri sobnoj temperaturi austenitni nehrđajući čelični ljevovi potpuno su otporni na opću atmosfersku koroziju. Na povišenoj temperaturi otpornost nije potpuna i s vremenom dolazi do razaranja materijala. Otpornost na opću koroziju u morskoj vodi je prilično visoka, brzina korozije iznosi oko $2,5 \cdot 10^{-5}$ mm/god. ili manje. Unatoč tome što imaju jako dobru korozijsku postojanost, austenitni čelični ljevovi u određenim uvjetima prerade i primjene mogu postati osjetljivi na interkristalnu, rupičastu, napetosnu, galvansku i koroziju u procijepu te mikrobiološki poticanu koroziju, erozijsku koroziju te tribokoziju [26].

Kod austenitnih čeličnih ljevova postoji opasnost od stvaranja karbida tipa $M_{23}C_6$ po granicama zrna pri čemu se smanjuje udio kroma otopljenog u austenitu te može doći do senzibilizacije što je preduvjet za nastanak interkristalne korozije. Do stvaranja karbida tipa $M_{23}C_6$ neće doći ako čelik sadrži jače karbidotvorce od kroma - Ti, Nb, Ta. Oni će stvaranjem karbida tipa MC onemogućiti spajanje ugljika i kroma te tako spriječiti smanjenje udjela kroma u perifernoj zona austenitnih zrna. Senzibilizacija se također može spriječiti smanjenjem udjela ugljika na manje 0,3 %.

Ako je senzibilizacija već nastupila, $Cr_{23}C_6$ karbide moguće je eliminirati ili ugrijavanjem u monofazno austenitno područje i gašenjem, ili žarenjem pri 850 do 950 °C i naglim ohlađivanjem.

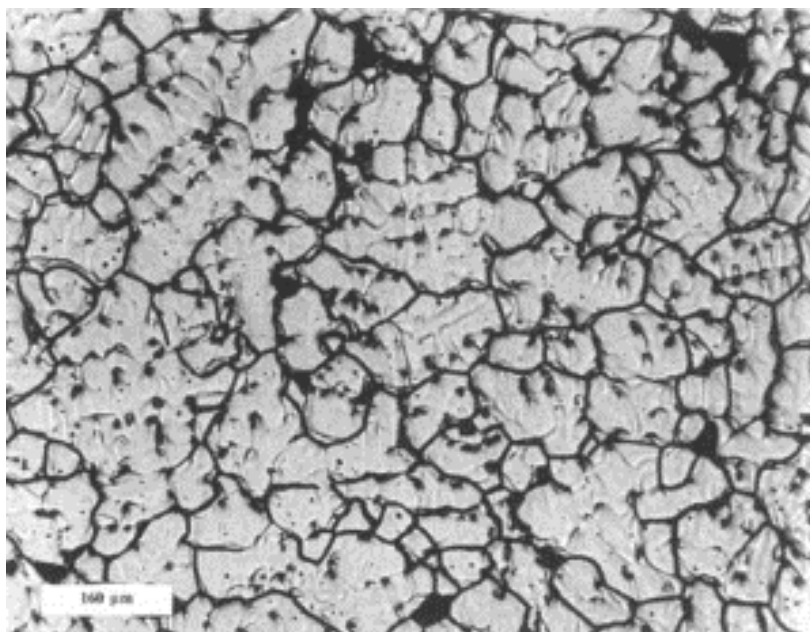
Slika 23 prikazuje senzibilizirano stanje austenita, a slika 24 austenitni nehrđajući čelični ljev CF8M u senzibiliziranom stanju [18].



Slika 23. Senzibilizirano stanje austenita [34]

Svojstva

Vrijednosti vlačne čvrstoće i granice razvlačenja austenitnih nehrđajućih čeličnih ljevova skromnije su nego kod martenzitnih ljevova. Konvencionalna granica razvlačenja ($R_{p0,2}$) kreće se u rasponu od 200 do 380 N/mm², a vrijednosti vlačne čvrstoće (R_m) između 430 i 690 N/mm². Vrijednost istezljivosti je u rasponu od 25 do 50% [35]. Mikrostrukturu austenitnog nehrđajućeg čeličnog ljeva čini austenit koji je kristal mješanac željeza i ugljika u kristaliziranoj plošno centriranoj kubičnoj rešetci (FCC). Austenitni čelični ljevovi nemaju alotropskih modifikacija, uvijek ostaju u FCC rešetci i zbog toga ne mogu očvrnuti toplinskom obradom. Osim što nemaju mogućnost strukturne transformacije, austenitni čelici ne mogu ni očvrnuti precipitacijom. Samo neke specijalne vrste ovih čeličnih ljevova s visokim udjelom nikla i s dodatkom titana mogu očvrnuti precipitacijom gama-prim-faze, $Ni_3(Al,Ti)$. Kod nekih austenitnih čeličnih ljevova moguća je pojava martenzita u mikrostrukтури. To se događa u slučaju hlađenja materijala na vrlo niske temperature.



Slika 24. Austenitni nehrđajući čelični ljev CF8M u senzibiliziranom stanju [36]

Maksimalna temperatura primjene je oko 760 °C, do koje ne dolazi do smanjenja čvrstoće i otpornosti na oksidaciju. Čak i na vrlo niskim temperaturama zadržavaju dobra svojstva.

Austenitni nehrđajući čelični ljevovi imaju vrlo dobru zavarljivost i obradivost odvajanjem čestica. Veliki utjecaj na zavarljivost ima kemijski sastav, a osobito sadržaj sumpora i fosfora. Zbog velikog unosa topline tijekom zavarivanja, u zoni utjecaja topline mijenja se mikrostruktura osnovnog materijala. Postoji opasnost od izlučivanja karbida i drugih štetnih faza se po granicama austenitnih zrna što je preduvjet za nastanak interkristalne korozije. U zavaru i oko zavora mogu zaostati napetosti što može dovesti do napetosne korozije [26].

Primjenjuju se kao predmeti u kućanstvu, aparati i uređaji u farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, mljekarama i pivovarama, u industriji masnih kiselina, papira, tekstila, umjetnih vlakana, kože, šećera, nafte, za tlačne spremnike, u industriji celuloze, boja, ulja, sapuna i deterdženata, sulfata, gume, plastične mase, foto-pribora i kemikalija, uređaji u medicini i ortopediji, dijelovi opreme u kontaktu sa sumpornom i fosfornom kiselinom, za dijelove mlaznih motora, tenkova itd. [27, 28].

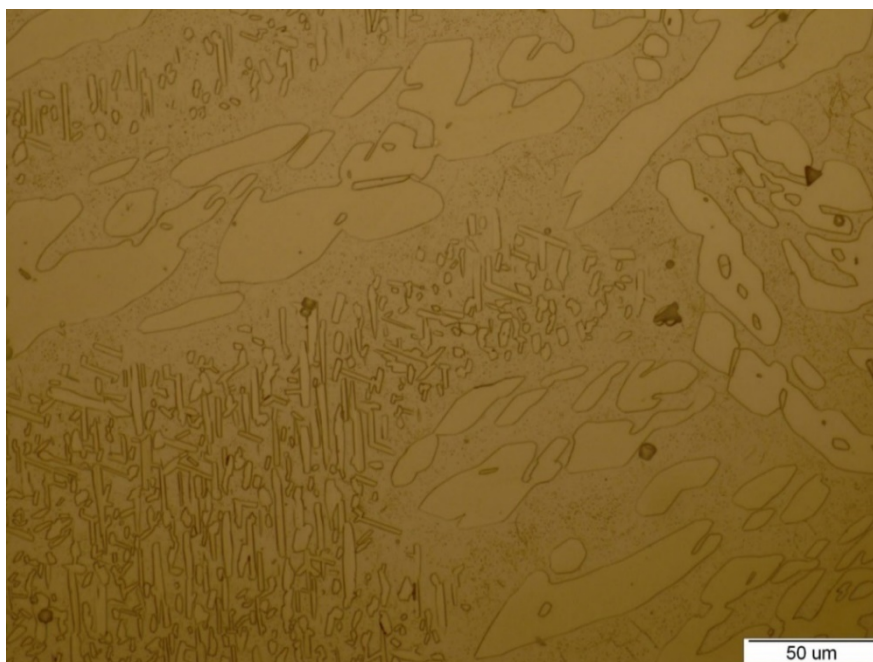
3.2.2.3. Austenitno-feritni (dupleks) nehrđajući čelični ljev

Dupleks nehrđajući čelični ljev ne zadovoljava jedan od dva glavna uvjeta postojanosti na opću koroziju: monofaznost mikrostrukture. Ovi čelični ljevovi složene su Fe-Cr-Ni-N legure tako podešenog kemijskog sastava da im se mikrostruktura sastoji od austenita i 40 do 60 %

ferita. Ime su dobili upravo po mikrostrukturi jer se obično sastoje od ferita i austenita u podjednakim volumnim udjelima (50:50).

Budući da je sve više slučajeva u kojima se posebni oblici korozije pokazuju sve opasnijima, nužno je povisiti postojanost čeličnih ljevova ponajprije u tom smislu, čak pod cijenu zanemarivanja strogog nužnog uvjeta te prihvatanjem i malo manjeg stupnja strogosti zahtjeva za postojanošću na opću koroziju.

Na slici 25. prikazana je mikrostruktura dupleks čelika [18].



Slika 25. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čeličnog lijeva

Iako su poznati još od 1930. godine, zbog problema sa zavarivanjem, korozijskom postojanošću i krhkošću, nisu bili u široj primjeni do 80-ih godina prošlog stoljeća. Nakon što su navedeni problemi riješeni, uglavnom dodavanjem dušika, počinje nagli razvoj i primjena dupleks čelika i čeličnih ljevova. Zbog svojih superiornih korozijskih i vrlo dobrih mehaničkih svojstava danas se primjenjuju na mnogim mjestima. Budući da imaju visoki udjela ferita oni su feromagnetični, imaju višu toplinsku vodljivost i nižu toplinsku rastezljivost od austenitnih čeličnih ljevova. Na mjestima gdje se traži visoka otpornost na napetosnu i rupičastu koroziju, bolji su izbor od austenitnih čeličnih ljevova [26].

Dupleks čelični ljevovi druge generacije dijele se na osnovi postojanosti dupleks lijeva na rupičastu koroziju tj. prema vrijednosti djelotvorne sume - DS (Pitting Resistance Equivalent Number - PREN), što se izračunava prema izrazu:

$$DS = \% Cr + 3,3 \% Mo (+ 0,5 \% W) + 16 \times \% N$$

Današnji moderni dupleks čelični ljevovi mogu se podijeliti u pet skupina:

- Dupleks ljevovi bez Cu i N (sadrže < 0,07 % C, 24...26 % Cr, 5...8 % Ni, 2...3 % Mo),
- Dupleks ljevovi bez Cu, s N (sadrže < 0,04 % C, 22...25 % Cr, 6...7 % Ni, 2,5...3 % Mo, 0,15...0,25 % N),
- Dupleks ljevovi s Cu, bez N (sadrže < 0,07 % C, 25...26 % Cr, 5...6 % Ni, 2...3 % Mo, 2...3 % Cu),
- Dupleks ljevovi s Cu i N (sadrže < 0,04 % C, 21...27 % Cr, 5...8,5 % Ni, 2...3,5 % Mo, 1...3 % Cu, 0,1...0,25 % N),
- Dupleks ljevovi s povišenim udjelom Mo (sadrže < 0,04 % C, 24...25 % Cr, 5,5...7 % Ni, 4,5...5,5 % Mo, < 2,5 % Cu, 0,15...0,25 % N) [37].

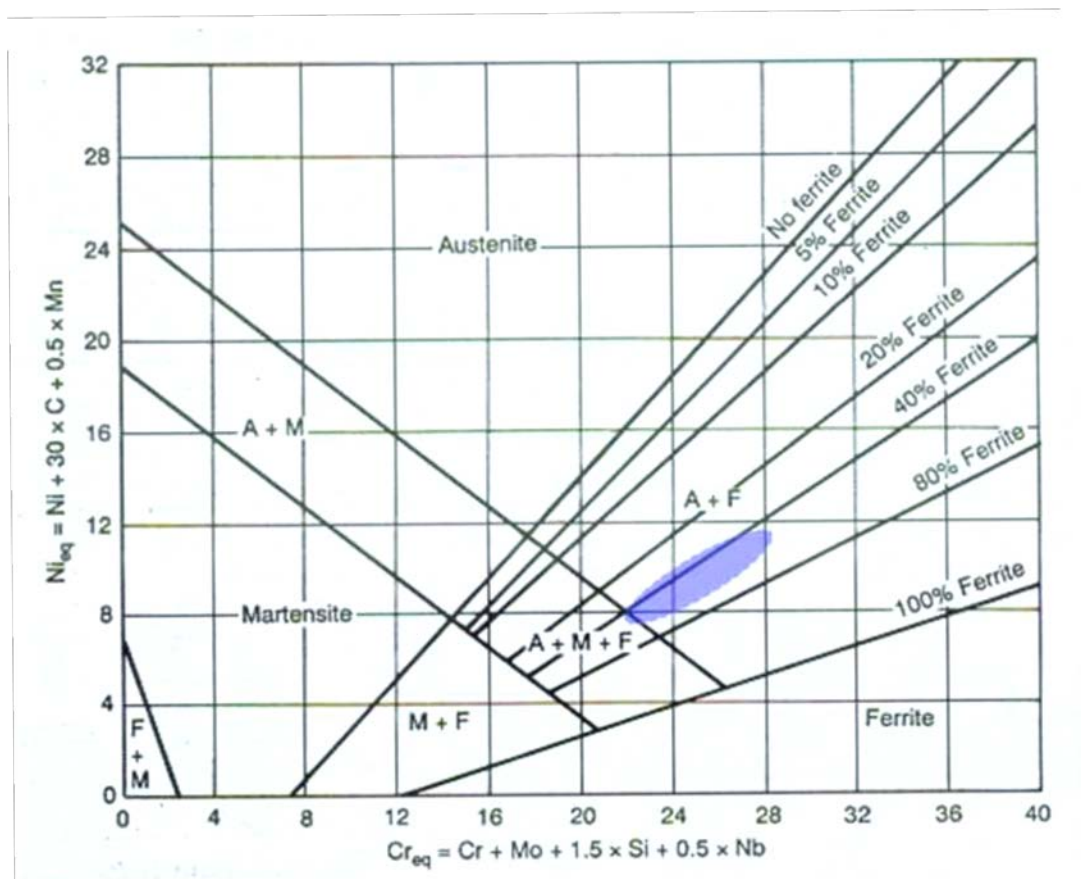
Ovi se ljevovi osim kromom i niklom, legiraju i dušikom, molibdenom, bakrom, manganom, silicijem i volframom. Dušik je izraziti gamageni element, promiče austenitnu fazu i povisuje otpornost na rupičastu koroziju. Molibden, volfram i bakar dodaju se uglavnom zbog povišenja korozijske postojanosti. Visoki maseni udjeli legiranih elemenata, a osobito vrlo zahtjevan termomehanički postupak nakon skrućivanja, čini dupleks čelične ljevove puno skupljima od većine austenitnih nehrđajućih čeličnih ljevova [26].

$$Ni_{ekv} = \% Ni + \% Co + 30 (\% C) + 25 (\% N) + 0,5 (\% Mn) + 0,3 (\% Cu)$$

$$Cr_{ekv} = \% Cr + 2 (\% Si) + 1,5 (\% Mo) + 5 (\% V) + 5,5 (\% Al) + 1,7 (\% Nb) + 1,5 (\% Ti) + 0,75 (\% W)$$

Dupleks čelični ljevovi sadrže između 21 i 33 % kroma. Minimalna količina kroma dovoljna da spriječi atmosfersku koroziju čelika stvaranjem stabilnog pasivnog filma na površini iznosi oko 11%. Krom je alfa-gen legirni element, što znači da se dodavanjem kroma stabilizira feritna, prostorno centrirana kubična struktura. Porastom sadržaja kroma raste otpornost na koroziju. Krom također povisuje otpornost prema oksidaciji na povišenim temperaturama. Ako je sadržaj kroma viši, potrebno je više nikla radi formiranja željene dupleks strukture. Povećanjem sadržaja kroma povećava se i sklonost nastajanju štetnih intermetalnih faza.

Slika 26 prikazuje položaj dupleks čeličnih ljevova u Schaefflerovom strukturnom dijagramu.



Slika 26. Schaefflerov strukturni dijagram [26]

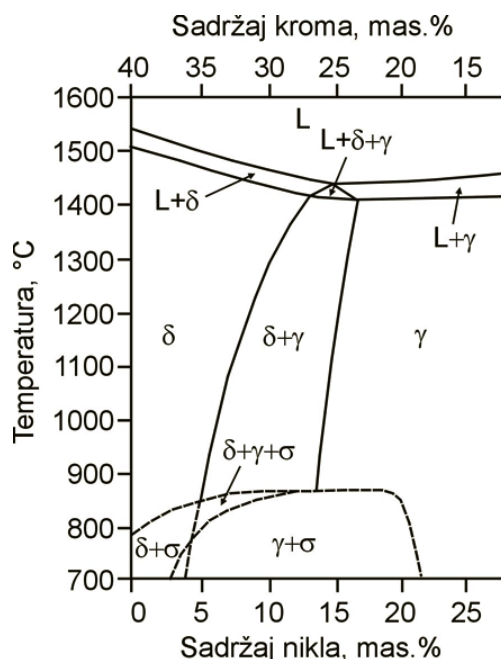
Sadržaj nikla u dupleks čeličnim ljevovima iznosi između 4 i 9 %. Nikal stabilizira austenitnu, plošno centriranu kubičnu kristalnu strukturu koja je zaslužna za vrlo dobru žilavost dupleks čelika. Dodavanjem nikla smanjuje se izlučivanje nepoželjnih intermetalnih faza.

Dušik je jaki gamageni element i zajedno s niklom osigurava dovoljnu količinu austenita u strukturi dupleks lijeva, što je posebno važno kod zavarivanja. Kod dupleks čeličnog lijeva s visokim sadržajem kroma i molibdena, dušik sprječava nastanak nepoželjne sigma-faze. Također značajno povišuje čvrstoću, otpornost na rupičastu koroziju i koroziju u procijepu. Dodavanjem dušika smanjuje se formiranje intermetalnih faza na povišenim temperaturama.

Dupleks čelični ljevovi sadrže do 4 % molibdena. Molibden je alfageni legirni element i skupa s kromom djeluje u smislu poboljšanja otpornosti dupleks lijeva na koroziju u medijima koji sadrže kloride. Povećanjem sadržaja molibdena raste opasnost od izlučivanja nepoželjnih intermetalnih faza.

Bakar, volfram i silicij dodaju se dupleks čeličnim ljevovima kako bi se poboljšala otpornost na rupičastu koroziju te koroziju u procijepu [18, 26].

Na formiranje izbalansirane dupleks mikrostrukture (slika 27), osim kemijskog sastava, utječe i režim hlađenja nakon primarne kristalizacije. Svi dupleks čelični ljevovi primarno kristaliziraju kao 100 %-tni ferit. Daljnjim hlađenjem formira se austenitna faza, prvo po granicama, a onda i po određenim kristalografskim ravninama unutar feritnog zrna. Pri procesu transformacije ferita u austenit, legirni elementi koji stabiliziraju austenit (ugljik, nikal, dušik i bakar) difundiraju u austenit, a legirni elementi koji podržavaju ferit (krom, molibden i volfram) otapaju se u feritu. Količina austenita ovisi o brzini ohlađivanja ferita, vrsti i udjelu legirnih elemenata te o brzini difuzije svakog pojedinog legirnog elementa.



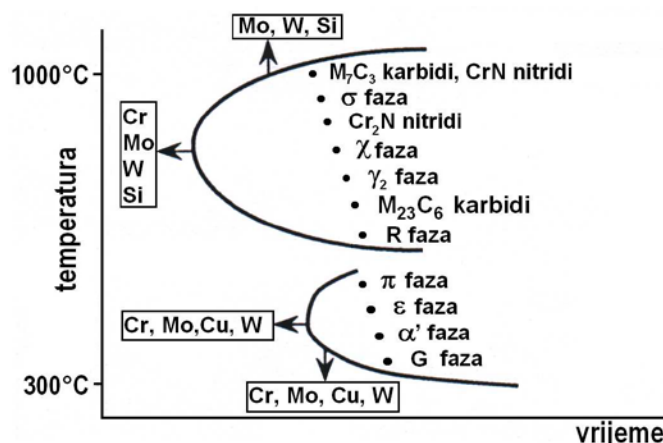
Slika 27. Pseudobinarni dijagram stanja Cr-Ni-Fe uz 70 % Fe = konst [7]

Optimalna fazna ravnoteža kod dupleks čelika postiže se pri podjednakim volumnim udjelima ferita i austenita. Zato se za određeni kemijski sastav brzina ohlađivanja podešava tako da u temperaturnom intervalu između 1050 i 1150 °C u mikrostrukтури ima 50 % ferita i 50 % austenita. Dalje se hlađenje nastavlja gašenjem u vodi što osigurava zadržavanje postignutog faznog omjera i na sobnoj temperaturi.

Dakle gašenjem se postiže izbalansirani omjer ferita i austenita, ali također se sprječava i nastanak štetnih mikrostrukturnih faza koje se mogu formirati na temperaturama ispod 1000 °C pri sporom hlađenju. Vrsta i količina precipitiranih faza ovisna je o vremenu i temperaturi, a posljedica njihovog izlučivanja jest snižavanje mehaničkih svojstava i korozijske postojanosti [26, 27].

Sve nepoželjne strukturne tvorevine (izlučevine ili precipitati) mogu se, prema temperaturi na kojoj nastaju, svrstati u dva temperaturna područja, slika 28. Na temperaturi između 600 °C i 1300 °C nastaju karbidi ($M_{23}C_6$, M_7C_3), nitridi (CrN, Cr_2N), sigma-faza (σ), Chi-faza (χ), Lavesova faza (η), R-faza (Fe_2Mo) te sekundarni austenit (γ_2). U temperaturnom intervalu između 300 °C i 550 °C dolazi do izlučivanja π -faze, bakrom bogate ε -faze, G-faze te α' -faze.

Zbog niskog udjela ugljika u sastavu današnjih dupleks čelika, karbidi tipa M_7C_3 i karbidi tipa $M_{23}C_6$ nisu realna opasnost. Među mikrostrukturnim fazama u donjem temperaturnom području najveći značaj ima alfa-prim-faza koja izaziva pojavu „krhkost 475 °C“. Upravo zbog opasnosti od pojave „krhkosti 475 °C“ u feritnoj fazi, dupleks čelični ljevovi se ne primjenjuju na temperaturama iznad 315 °C [26, 28].



Slika 28. Shematski prikaz tipičnih precipitacija u dupleks čelicima [26]

Karbidi

Kod novijih dupleks čeličnih ljevova, sniženjem udjela ugljika, izlučivanje karbida i pojava senzibilizacije svedeni su na najmanju moguću mjeru. Ako do izlučivanja ipak dođe, izlučeni karbidi su tipa $M_{23}C_6$, M_7C_3 , M_6C , i M_3C kao i monokarbidi tipa MC te karbonitridi tipa M(C, N). Karbidi nastaju sporim ohlađivanjem ili zadržavanjem na temperaturi između 820 i 480 °C. Kao i kod austenitnih ljevova, najveći tehnički značaj ima karbid tipa $M_{23}C_6$ koji u ovom slučaju nastaje na granici između feritnog i austenitnog zrna. Nastankom kromom bogatih karbida, u okolini se smanjuje koncentracija kroma. Ovo osiromašenje je jače izraženo u feritu nego u austenitu. Područje osiromašeno kromom na strani austenitnog zrna je duboko i usko, a na strani feritnog zrna plitko i široko. Kako je difuzija kroma u feritu oko 100 puta brža nego u austenitu, karbid puno brže raste u feritno zrno. Obratnom difuzijom

kroma brzo se eliminira osiromašenje uskog područja u austenitu. Iako je maseni udio kroma u feritu nastankom karbida smanjen, to smanjenje nije dovoljno da se izazove interkristalna korozija. Ako se karbidi izluče na kristalnim granicama austenit-austenit, vjerojatnost nastanka interkristalne korozije je znatno veća. Karbidi tipa M_7C_3 rijetko se izlučuju zbog niskog udjela ugljika u suvremenim dupleks čelicima. Ako ipak nastanu onda su mjesta nastanka nukleusa drugih faza, npr. sigma-faze [26].

Nitridi

Zbog prezasićenja feritne faze dušikom nastaje kromov nitrid tipa Cr_2N koji precipitira u krupnim feritnim zrnima pri naglom hlađenju s temperature od oko 1200 °C. Uzrokuje smanjenje žilavosti i otpornosti na rupičastu koroziju. U feritu mogu nastati i nitridi tipa CrN ali oni nemaju gotovo nikakav utjecaj na svojstva [26].

Sigma-faza (σ)

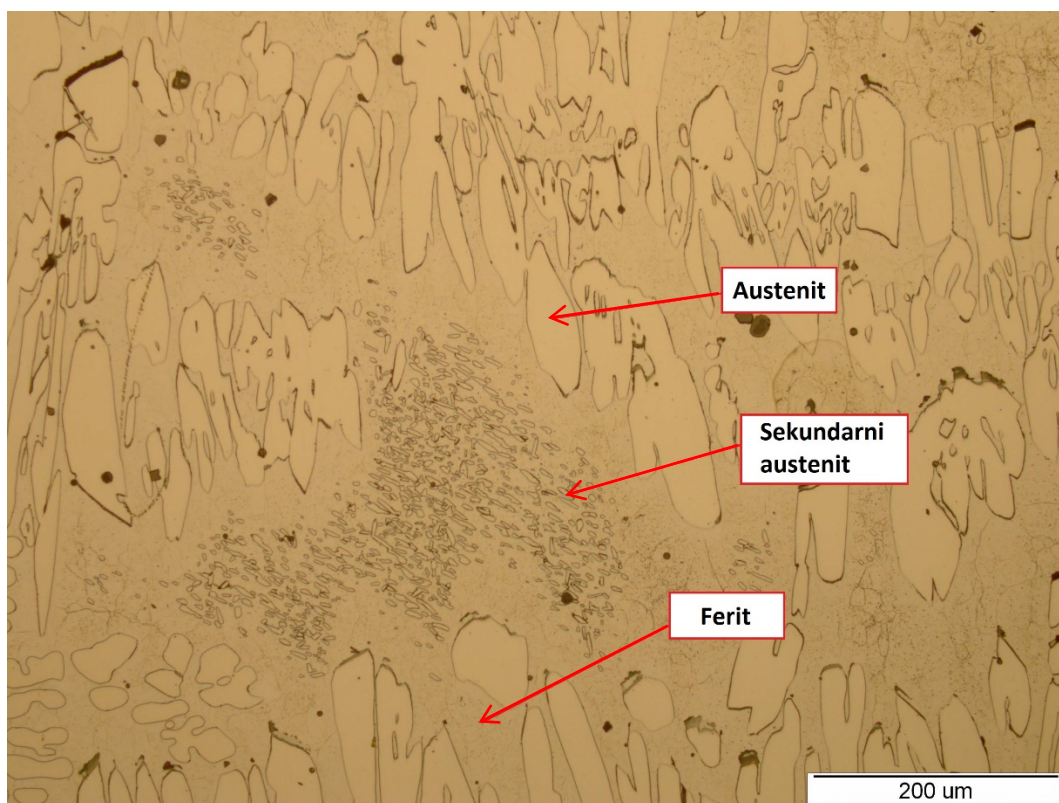
Sigma-faza je kromom bogata, tvrda i krhka, nemagnetična intermetalna faza koja nastaje zadržavanjem dupleks lijeva na temperaturi između 560 i 980 °C. Sklonost nastanku sigma-faze raste s povećanjem sadržaja kroma i molibdena, pri čemu molibden ima 4 do 5 puta veći utjecaj od kroma. I svi drugi α -geni elementi potiču stvaranje sigma-faze. Sigma-faza nastaje eutektoidnom pretvorbom ferita, ferit prekrystalizira u sigma-fazu i austenit. Primarno se formira na faznim granicama ferit/austenit i odatle se dalje širi u ferit. Na strani austenitnog zrna područje osiromašenja je usko i duboko a na strani feritnog zrna plitko i široko. Tvrdoća sigma faze je oko 68 HRC. Već vrlo male količine izlučene σ -faze značajno utječu na pad žilavosti i istezljivosti, ali prisutnost sigma faze može povisiti makrotvrdoću dupleks čeličnog lijeva do 450 HV50. Nastankom sigma faze korozijska postojanost dupleks lijeva značajno se smanjuje [26].

Chi-faza (χ)

Chi-faza je kompleksna, kubična, Fe-Ni-Cr-Mo intermetalna faza, koja može nastati na temperaturama između 730 i 1010 °C, ali samo ako u lijevu ima molibdena. Nominalni sastav Chi-faze u čelicima bez volframa najčešće je 20-28 % Cr, 3-5,5 % Ni, 9-22 % Mo. U dupleks ljevovima s volframom Chi-faza uz Cr i Ni sadrži još i 4-17 % Mo i 3-16 % W. Negativno djeluje na žilavost. Chi-faza nastaje brže i često predstavlja nukleus nastanka sigma-faze u koju se potpuno pretvara duljim zadržavanjem na povišenim temperaturama [26].

α' -faza

α' -faza je precipitat koji nastaje u Fe-Cr legurama s 13 do 90 % Cr, kada se duže vrijeme nalaze u temperaturnom području između 400 i 520 °C. α' -faza ima istu kristalnu strukturu (BCC rešetka) kao α -faza uz neznatno veći parametar rešetke (0,003 nm). Unatoč istoj kristalnoj strukturi α' i α faza imaju potpuno različit kemijski sastav. α' -faza je bogata kromom (sadrži oko 80 % Cr), a α -faza je bogata željezom. α' -faza je nemagnetična i ekstremno sitna, promjera oko 15 do 30 nm (vrlo se teško detektira optičkim mikroskopom). Pojava ove faze izaziva povećanje tvrdoće feritne faze koje se može registrirati mjerenjem mikrotvrdoće i nanotvrdoće. Povećuje se i vlačna čvrstoća, a drastično padaju žilavost, istezljivost i korozijska postojanost. Pad žilavosti i istezljivosti najjače je izražen grijanjem na oko 475 °C pa se, kako i kod austenitnih čeličnih ljevova, ta pojava naziva "krhkost 475 °C". Količina α' -faze raste s povećanjem sadržaja kroma. Na isti način djeluje molibden, vanadij, titan i niobij. Na povećanje krhkosti 475 °C utječe i povećanje masenog udjela ugljika te dušika [26].



Slika 29. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg čeličnog lijeva

Sekundarni austenit (γ_2)

Sekundarni austenit (γ_2) formira se na temperaturi između 700 i 900 °C. Sadrži manje N, Cr, i

Mo u odnosu na austenit formiran na višim temperaturama. Potpomaže izlučivanje faza bogatih kromom i smanjuje otpornost na rupičastu koroziju [26].

Mikrostruktura dupleks lijeva s vidljivom fazom sekundarnog austenita prikazana je na slici 29.

Svojstva

Dupleks čelični ljevovi posjeduju visoku čvrstoću, a unatoč tomu, dobru istezljivost i dobru žilavost. Tvrdća im je relativno visoka, prijelaz iz žilavog u krhko područje je vrlo postupan, a dobru žilavost zadržavaju do -40°C [26].

Dupleks čelični ljevovi posjeduju izvanrednu korozijsku postojanost što u kombinaciji s dobrim mehaničkim svojstvima predstavlja njihovu glavnu komparativnu prednost pred drugim nehrđajućim čeličnim ljevovima.

Imaju puno bolju postojanost prema napetosnoj koroziji od austenitnih nehrđajućih ljevova. Zbog visokog masenog udjela kroma i nižeg udjela nikla osobito su otporni prema napetosnoj koroziji u kloridnom okruženju i to je vjerojatno i glavni razlog njihova uvođenja u tehničku primjenu.

Postojanost dupleks ljevova prema rupičastoj koroziji (pittingu) je jako dobra zahvaljujući prvenstveno visokom udjelu kroma, volframa i molibdena i dušika. Otpornost na ovaj tip korozije može se odrediti prema kemijskom sastavu, preko vrijednosti djelotvorne sume – DS (iznosi 30 do 40). Mikrostruktura također ima određeni utjecaj na otpornost rupičastoj koroziji. Povećan volumni udio feritne faze i precipitati nitrida u krupnim feritnim zrnima, koji u određenim uvjetima mogu nastati pri zavarivanju dupleks lijeva, nepovoljno utječu na otpornost prema rupičastoj koroziji. Osobito nepovoljan utjecaj ima sigma-faza [26].

Postojanost dupleks čeličnog lijeva na interkristalnu koroziju tim je viša, što u lijevu ima više ferita. Kako je Cr otopljen u feritu, a C u austenitu, teže će se stvoriti Cr_{23}C_6 nego u austenitnom čeliku, i to će se najprije stvoriti na granicama ferit/austenit (a ne austenit/austenit) pa će mreža nastalih karbida biti isprekidana, a napredovanje korozije duž granice sporije nego u austenitnim čeličnim ljevovima. Kod dupleksa se zapravo ne radi o pravoj interkristalnoj koroziji, nego je ona više interfazna [18].

Zavarljivost dupleks čeličnih ljevova općenito je dobra, a za sam postupak spajanja mogu se primijeniti svi "klasično-konvencionalni" postupci elektro zavarivanja.

Dupleks nehrđajući čelični ljevovi se primjenjuju u industriji nafte i plina (crpke, desalinizatori morske vode, lopatice mješalica, ventili...), petrokemijskoj industriji, kemijsko-procesnoj industriji, brodogradnji (propelerske osovine, kormila, dijelovi crpki...), industriji papira, transportu (cisterne za jestiva ulja, voćne sokove, mlijeko, vodu za piće - zahtijeva se potpuna čistoća namirnica i nepromijenjenost okusa i boje) [18].

4. EKSPERIMENTALNI DIO

U okviru eksperimentalnog dijela rada provedeno je ispitivanje utjecaja stanja površine na otpornost prema pojavi rupičaste korozije kod nehrđajućeg dupleks čeličnog lijeva.

Za ispitivanje je odabran nehrđajući dupleks čelični lijev nepoznatog kemijskog sastava. Ispitni čelični lijev dobiven je u obliku odljevka prikazanog na slici 30.



Slika 30. Odljevak od dupleks nehrđajućeg čeličnog lijeva

Provedena su sljedeća ispitivanja:

- Analiza kemijskog sastava materijala
- Metalografska analiza mikrostrukture materijala
- Mjerenje mikrotvrdoće materijala
- Ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji prema normi ASTM G 48-99a

4.1. Analiza kemijskog sastava

Analiza kemijskog sastava osnovnog materijala napravljena je u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje na uređaju za optičku emisijsku spektroskopiju s tinjajućim izbojem (GD OES) GDS 850A proizvođača Leco (slika 31). Uzorak je prije analize propisno očišćen.

U tablici 1 prikazan je kemijski sastav analiziranog uzorka, a na slici 32 uzorak na kojem se vide tragovi analize kemijskog sastava.



Slika 31. Uređaj za optičku emisijsku spektroskopiju s tinjajućim izbojem Leco GDS 850A



Slika 32. Uzorak nakon provedene analize kemijskog sastava

Tablica 1. Kemijski sastav ispitnog duplex nehrđajućeg čeličnog lijeva

Kemijski element	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Fe
Udio, [%]	0,023	0,006	0,028	0,414	0,833	26,19	6,75	3,36	0,436	ostatak

Nakon analize kemijskog sastava zaključeno je kako je ispitni uzorak nehrđajući duplex čelični lijev oznake EN GX2CrNiMoN 26-7-4.

4.2. Analiza mikrostrukture

Analiza mikrostrukture provedena je u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

4.2.1. Priprema uzorka

Iz odljevka prikazanog na slici 30 izrezan je uzorak korišten za metalografsku analizu.

Izrezani uzorak prikazan je na slici 32.

Uzorak je najprije zaliven u polimernu masu na uređaju za zalijevanje Buehler Pneumet Press (slika 33). Zalijevanje je provedeno pri temperaturi od 150 °C i tlaku od 2,5 bar u trajanju od 15 min.



Slika 33. uređaj za ulijevanje Buehler Pneumett Press

Nakon zalijevanja, uzorak je mehanički je pripremljen brušenjem i poliranjem.

Brušenje

Brušenje je provedeno u pet koraka, postupnom izmjenom brusnih papira, počevši s brusnim papirom oznake P320, zatim P500, P1000, P2000 te naposljetku brusnim papirom oznake P4000. Brzina vrtnje pri brušenju bila je 300 min^{-1} , sila pritiska o brusni papir iznosila je 30 N, a tijekom cijelog postupka uzorak i podloga hlađeni su vodom.

Poliranje

Nakon brušenja provedeno je poliranje u dva koraka:

1. Tkaninom Struers MD Dac i dijamantnom pastom finoće zrna $3 \mu\text{m}$
2. Tkaninom Struers MD Nap i dijamantnom pastom finoće zrna $1 \mu\text{m}$

Oba su koraka poliranja trajala po 3 min, uz brzinu vrtnje ploče s tkaninom od 150 okretaja u minuti i silu pritiska od 30 N, a uzorak i podloga tijekom čitavog postupka hlađeni su lubrikantom koji se sastoji od vode i alkohola.

Na poliranoj površini uzorka analizira se mikrostruktura i mjeri se mikrotvrdoća materijala, a nakon toga uzorak se može nagristi zbog daljnje analize.

Nagrivanje

Da bi se dobila vidljiva mikrostruktura, tj. kako bi se mogle razlučiti sastavne faze, uzorak je potrebno nagristi.

Ispitni je uzorak nehrđajući čelični lijev, stoga je na njemu bilo potrebno provesti elektronagrivanje. Elektronagrivanje je provedeno u Laboratoriju Katedre za zaštitu materijala. Uzorak je nagrižen u 10 %-tnoj oksalnoj kiselini, pri naponu struje od 8 V u trajanju od 1 min.

Na slici 34 prikazana je oprema za elektronagrivanje.



Slika 34. Oprema za elektronagrizanje

4.2.2. Kvalitativna analiza mikrostrukture

Kvalitativna analiza mikrostrukture provedena je na svjetlosnom i elektronskom mikroskopu, u poliranom i nagriženom stanju.

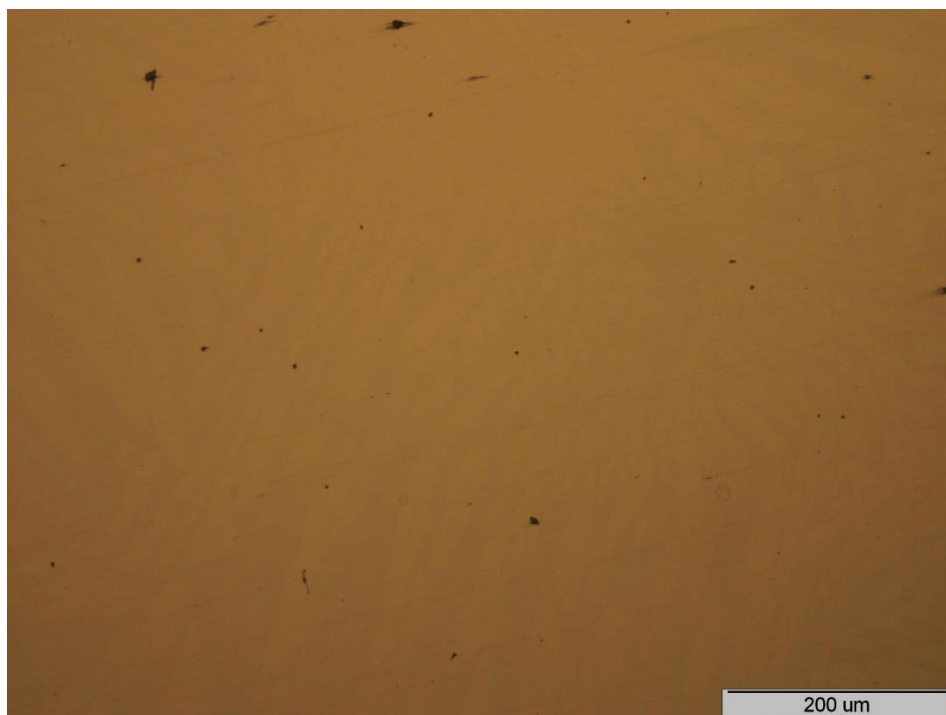
4.2.2.1. Kvalitativna analizu mikrostrukture na svjetlosnom mikroskopu

Kvalitativnom analizom se određuju mikrostrukturni konstituenti u ispitivanom uzorku. Na uzorku je provedena kvalitativna analiza putem svjetlosnog mikroskopa Olympus GX51 te su, pomoću dobivenog kemijskog sastava u poglavlju 4.1., određene su faze koje se nalaze u sastavu predmetnog čelika.

Mikrostruktura ispitnog uzorka, dupleks nehrđajućeg čeličnog lijeva, sastoji se od ferita, austenita i sekundarnog austenita.

Polirano stanje

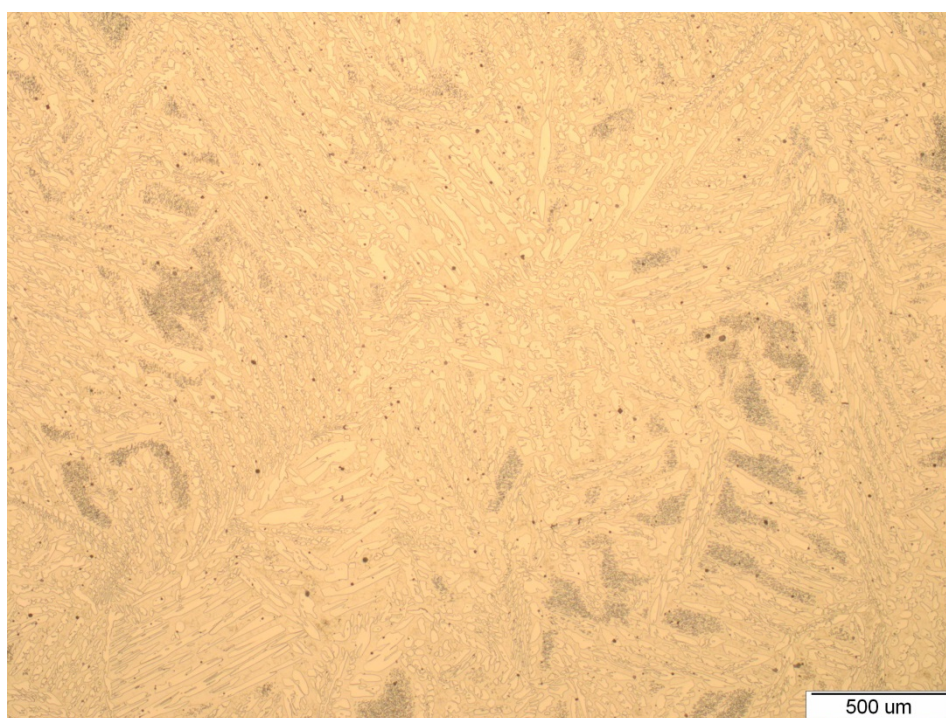
Na slici 35 prikazana je površina metalografskog u poliranom stanju.



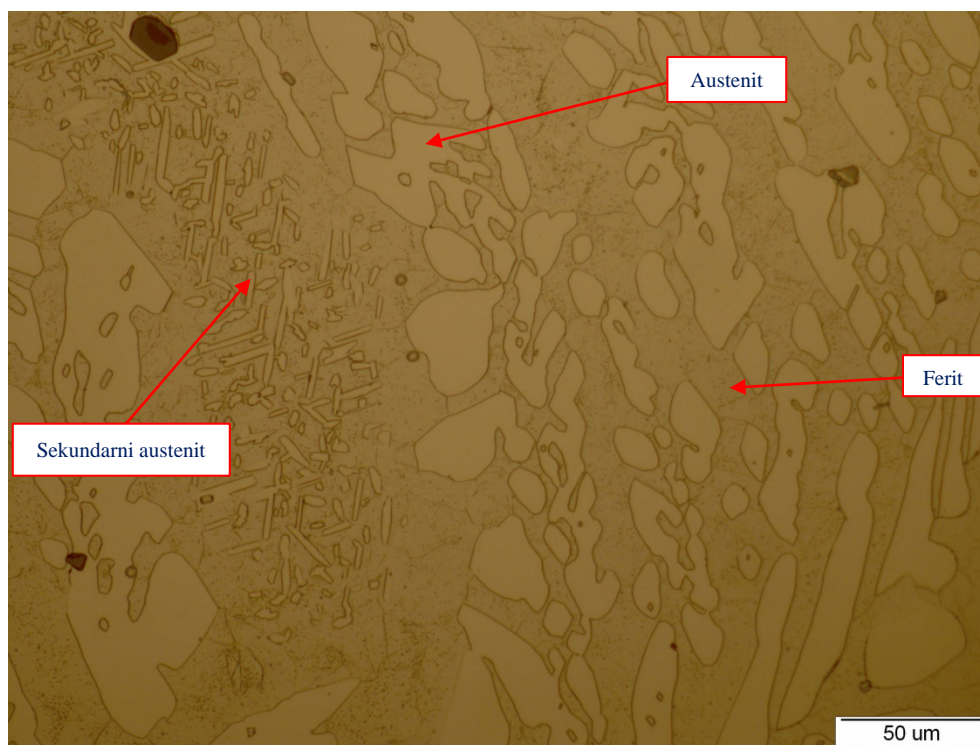
Slika 35. Mikrostruktura uzorka u poliranom stanju

Nagriženo stanje

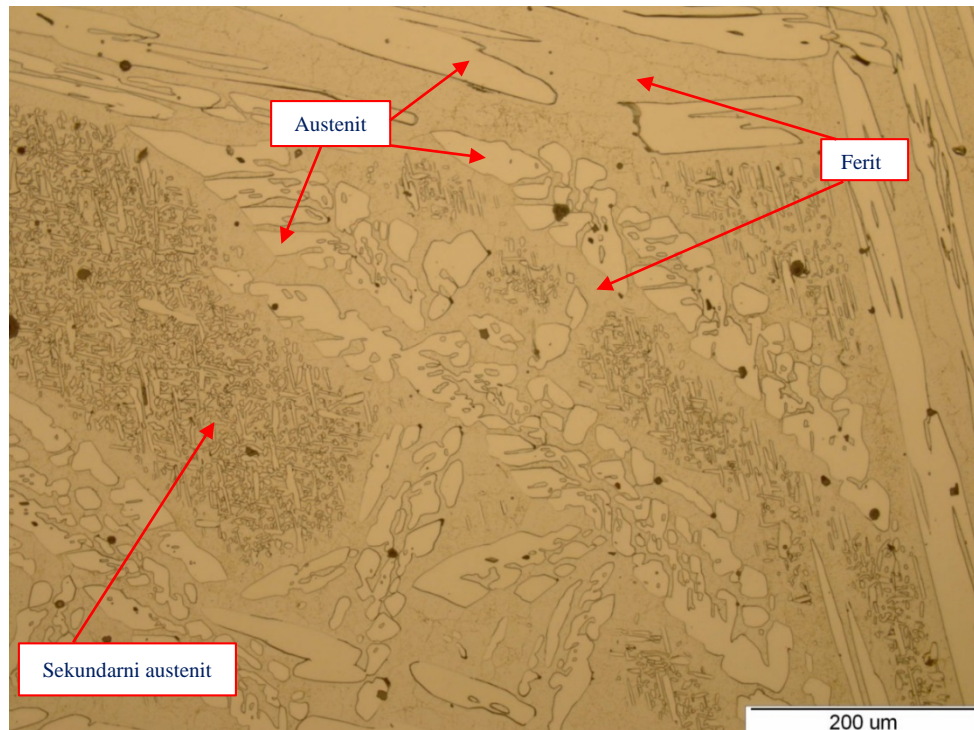
U nagriženom stanju, vide se austenitna i feritna faza. Na slikama 36, 37 i 38 prikazana je mikrostruktura analiziranog uzorka snimljena pri različitim povećanjima. Na slikama 37 i 38, osim ferita i primarnog austenita, vide se i kristalna zrna sekundarnog austenita.



Slika 36. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg lijeva



Slika 37. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg lijeva

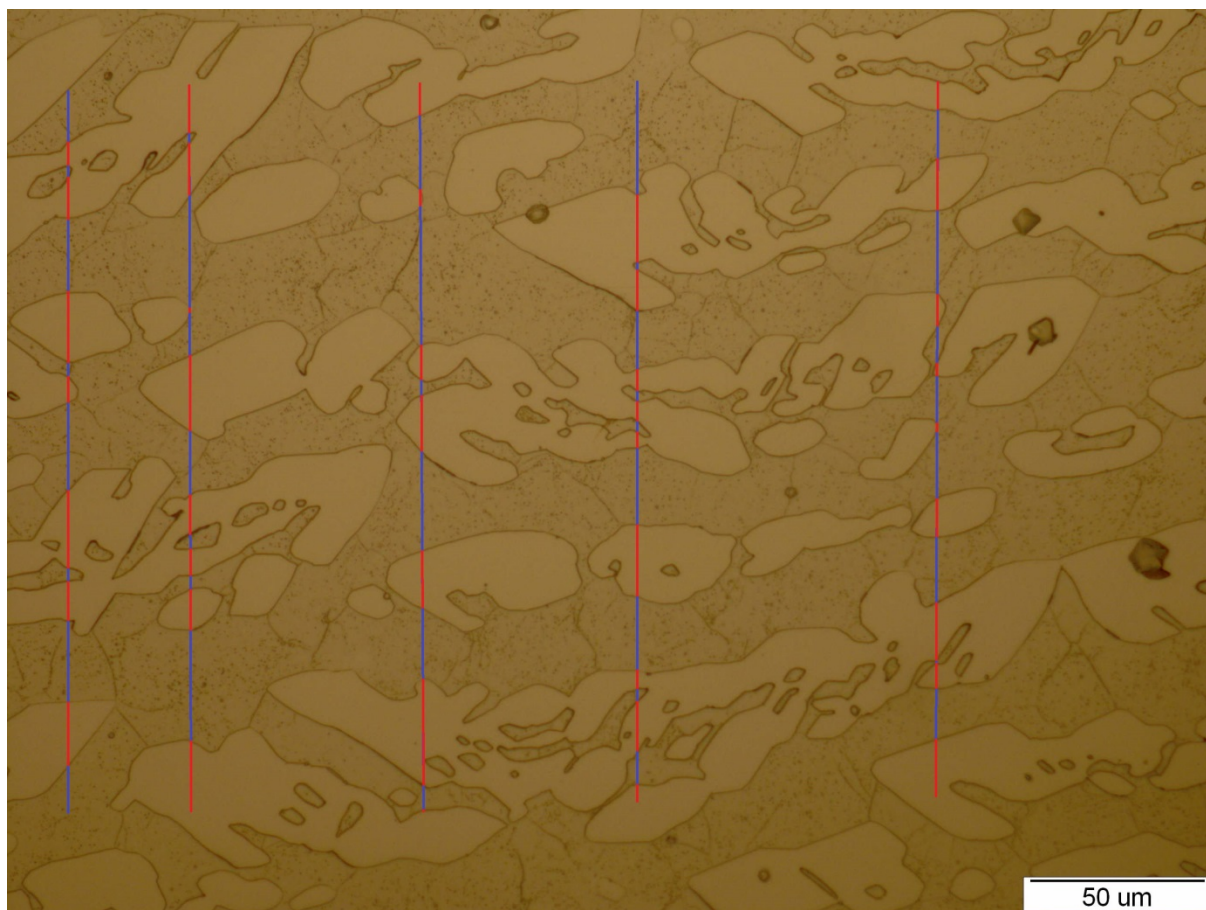


Slika 38. Mikrostruktura dupleks nehrđajućeg lijeva, svjetlosni mikroskop

4.2.3. *Kvantitativna analiza mikrostrukture*

U kvantitativnoj analizi mikrostrukture određen je volumni udio faza linijskom metodom L_L . Povučeno je 5 ravni crta duljine 100 μm te su označene pojedine faze, plavom bojom označen je ferit, a crvenom austenit. Zatim je izmjerena ukupna duljina austenitne faze te je podijeljena s ukupnom duljinom povučenih crta.

Na slici 39 prikazana je slika mikrostrukture na kojoj je provedeno mjerenje.



Slika 39. Izračun volumnog udjela faza linijskom metodom

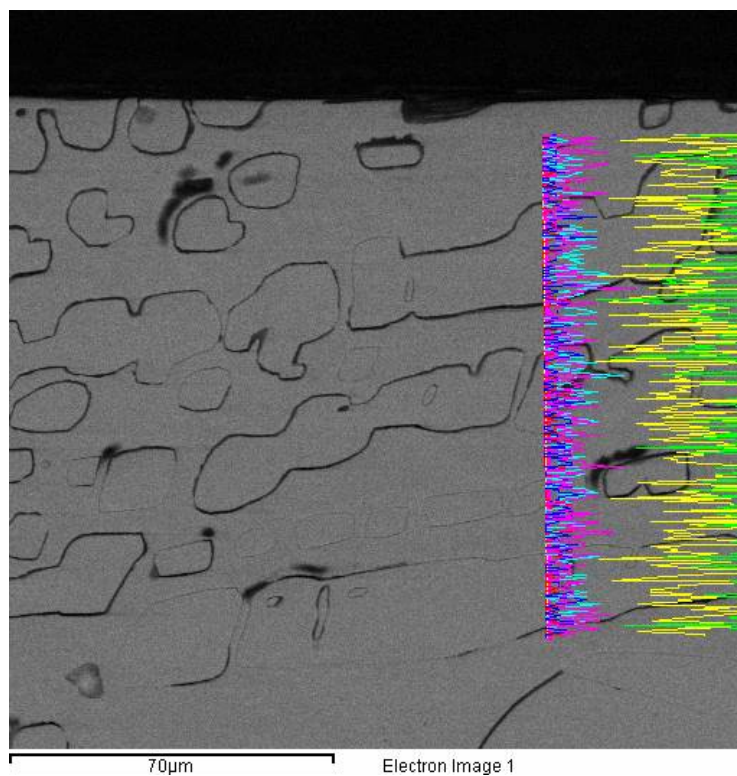
Navedeno mjerenje ponovljeno je tri puta na različitim mjestima. Dobiveni rezultati pokazali su da u mikrostrukтури ima 49 % austenita i 51 % ferita.

4.2.4. *Linijska mikroanaliza kemijskog sastava na skenirajućem elektronskom mikroskopu*

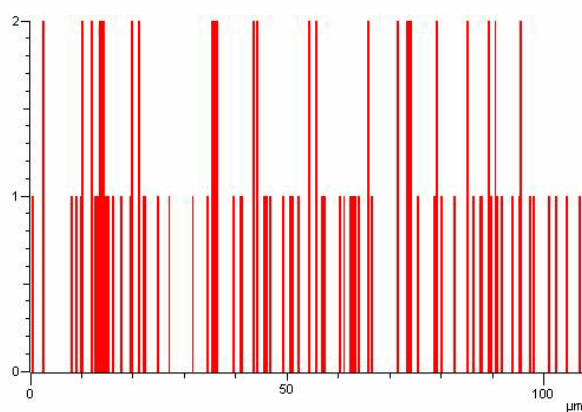
Linijska mikroanaliza kemijskog sastava uzorka napravljena je na SEM-u (skenirajućem elektronskom mikroskopu) model TESCAN 5136 mm VEGA (slika 38), pomoću EDS detektora (mjerenjem energije rendgenskih zraka), na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Slika 40 prikazuje mikrostrukturu uzorka na SEM-u s odabranom linijom analize kemijskog sastava.

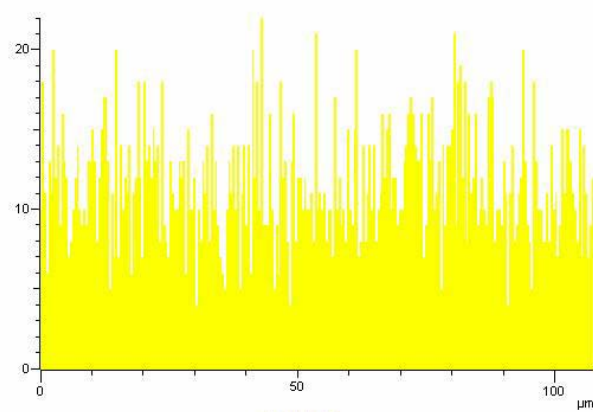
Na slikama 41 do 46 prikazani su rezultati linijske analize kemijskog sastava.



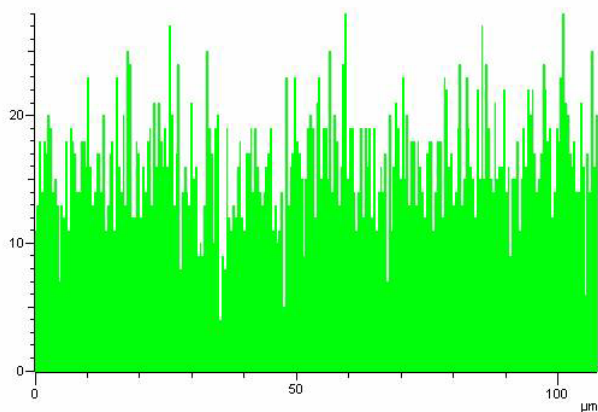
Slika 40. Prikaz odabrane linijske analize kemijskog sastava uzorka



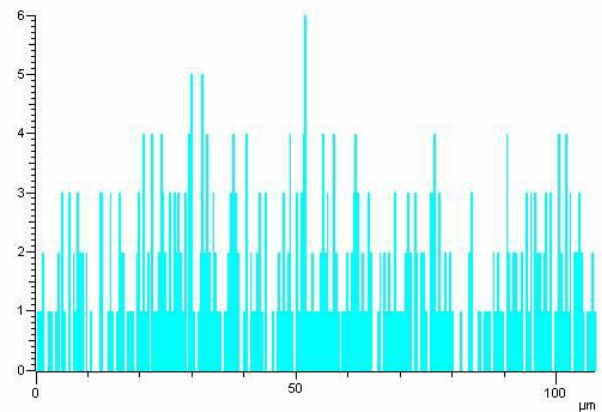
Slika 41. Prisutnost ugljika



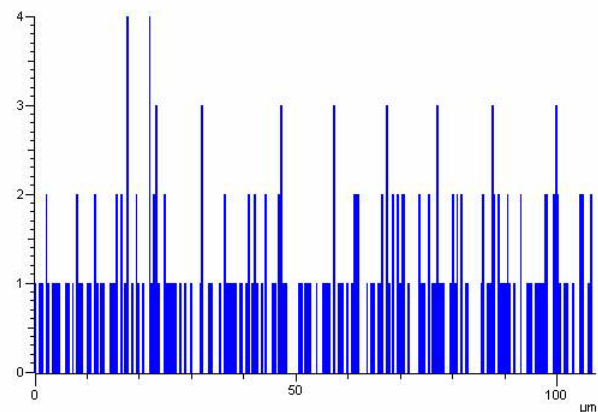
Slika 42. Prisutnost kroma



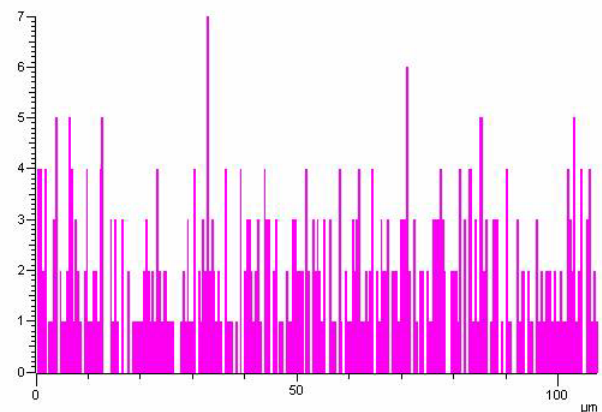
Slika 43. Prisutnost željeza



Slika 44. Prisutnost nikla



Slika 45. Prisutnost bakra



Slika 46. Prisutnost molibdena

4.2.5. Mikrotvrdoća

Mjerenje mikrotvrdoće provedeno je metodom po Vickersu na mikrotvrdomjeru PMT-3 (slika 47) u Laboratoriju za materijalografiju Fakulteta strojarstva i brodogradnje.

Mikrotvrdoća uzorka izmjerena je u poliranom stanju pod opterećenjem od 1,96 N (HV0,2). Kako bi se dobili statistički relevantni podaci, napravljeno je pet mjerenja.



Slika 47. Mikrotvrdomjer po Vickers metodi PMT-3

Uzela se srednja vrijednost od 5 mjerenja. U svakom pojedinom mjerenju izmjerena je udaljenost d lijevog i desnog vrha dijagonale otisnute piramide u mikrometrima, jednadžba (1). Zatim je pomoću izraza (2) izračunata stvarna duljina $d_{stvarno}$ dijagonale otiska piramide. Nakon što su izračunate sve vrijednosti, vrijednost tvrdoće po Vickersu očitava se iz tablice za tvrdoću HV0,2 [38].

$$d = X_2 - X_1 \quad (1)$$

$$d_{stv} = 30,2 \cdot d \quad (2)$$

U tablici 2. nalaze se očitane i izračunate vrijednosti dijagonale indentora te očitana mikrotvrdoća iz tablice za HV0,2.

Tablica 2. Rezultati mjerenja mikrotvrdoće

Broj mjerenja	X_1 [μm]	X_2 [μm]	d [μm]	$d_{stvarno}$ [μm]	Tvrdoća
1	3,35	4,53	1,18	35,6	293HV0,2
2	3,45	4,49	1,04	31,4	349HV0,2
3	3,43	4,51	1,08	32,6	376HV0,2
4	3,45	4,52	1,07	32,3	355HV0,2
5	3,45	4,52	1,02	30,8	391HV0,2

Srednja vrijednost izmjerene mikrotvrdoće je 353 HV0,2.

4.3. Ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju

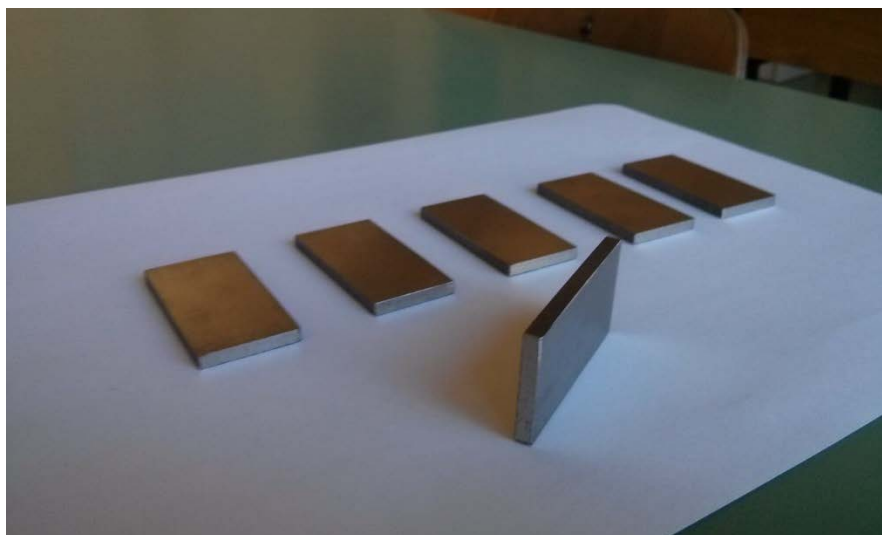
4.3.1. Priprema ispitnih uzoraka

Priprema uzoraka za ispitivanje otpornosti na rupičastu koroziju obavljena je u laboratorijima Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Sastojala se od 4 dijela:

1. Izrezivanje uzoraka

Ispitni čelični lijev dobiven je u obliku odljevka dimenzija 230 x 60 x 30 mm. U laboratoriju Katedre za alatne strojeve od početnog komada odrezano je 6 uzoraka dimenzija 50 x 25 x 3 mm, koji su iskorišteni za ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji.

Uzorci nakon rezanja prikazani su slikom 49.

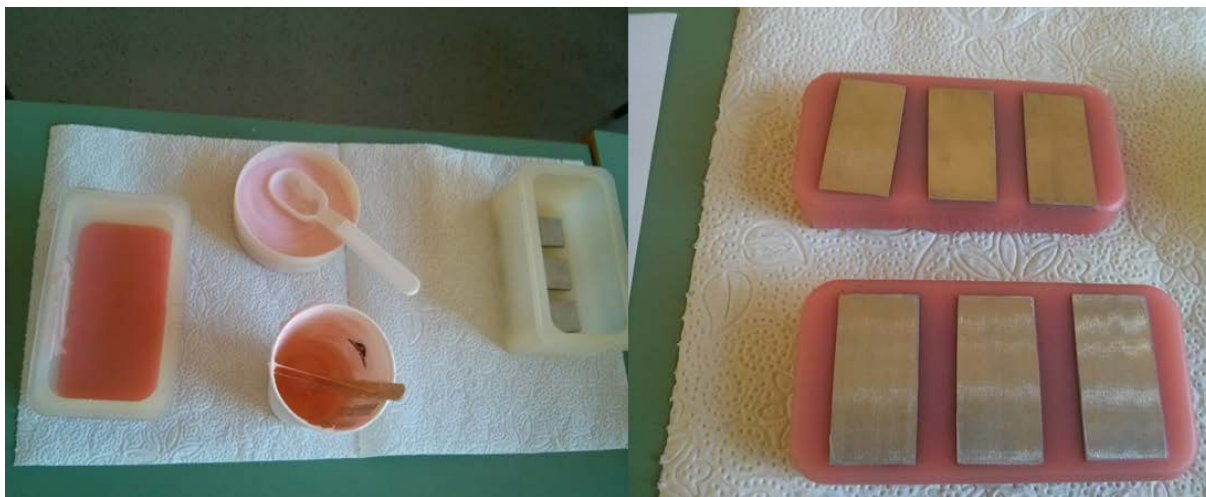


Slika 48. Uzorci za ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji

2. Zalijevanje

Kako bi se olakšala daljnja priprema, mehanička obrada (brušenje i poliranje), obavljeno je hladno zalijevanje uzoraka u duromernu masu MelioDent Rapid Repair. Hladna duromerna masa napravljena je od akrilnog praha i otopine u omjeru 10 g praha na 7 ml otopine te miješanjem 30 s. Stezanje duromerne mase trajalo je 15 min nakon čega su uzorci odvojeni rezanjem mase radi lakšeg rukovanja i kvalitetnije mehaničke obrade.

Na slici 50 prikazan je postupak zalijevanja u duromernu masu i uzorci nakon stezanja mase.



Slika 49. Zalijevanje uzoraka u duromernu masu (lijevo), uzorci u duromernoj masi (desno)

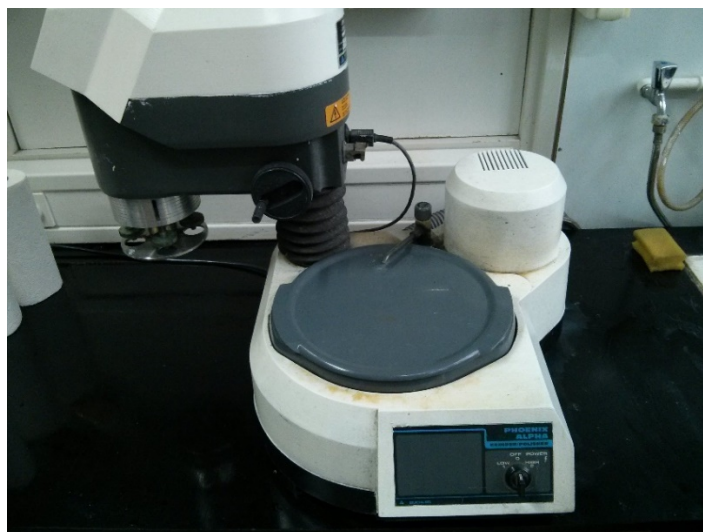
3. Mehanička obrada

Svi su uzorci brušeni brusnim papirom oznake P320, zatim P500 te naposljetku brusnim papirom oznake P1000.

Četiri uzorka naknadno su polirana dijamantnom pastom finoće zrna 1 μm .

Brušenje i poliranje uzoraka obavljeno je na uređaju za brušenje i poliranje Buehler Phoenix Alpha (slika 51) u Laboratoriju za materijalografiju na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Nakon brušenja i poliranja svi su uzorci izvađeni iz duromerne mase kako bi se moglo nastaviti s ispitivanjem na rupičastu koroziju.



Slika 50. Uredaj za brušenje i poliranje Buehler Phoenix Alpha

Dva polirana uzorka naknadno su pjeskarena u Laboratoriju za ljevarstvo. Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Uzorci su pjeskareni kvarcnim pijeskom granulacije 0,2 do 1 mm, pod tlakom zraka u cijevi iznosa 4 bara.

Slika 52 prikazuje unutrašnjost uređaja za pjeskarenje.



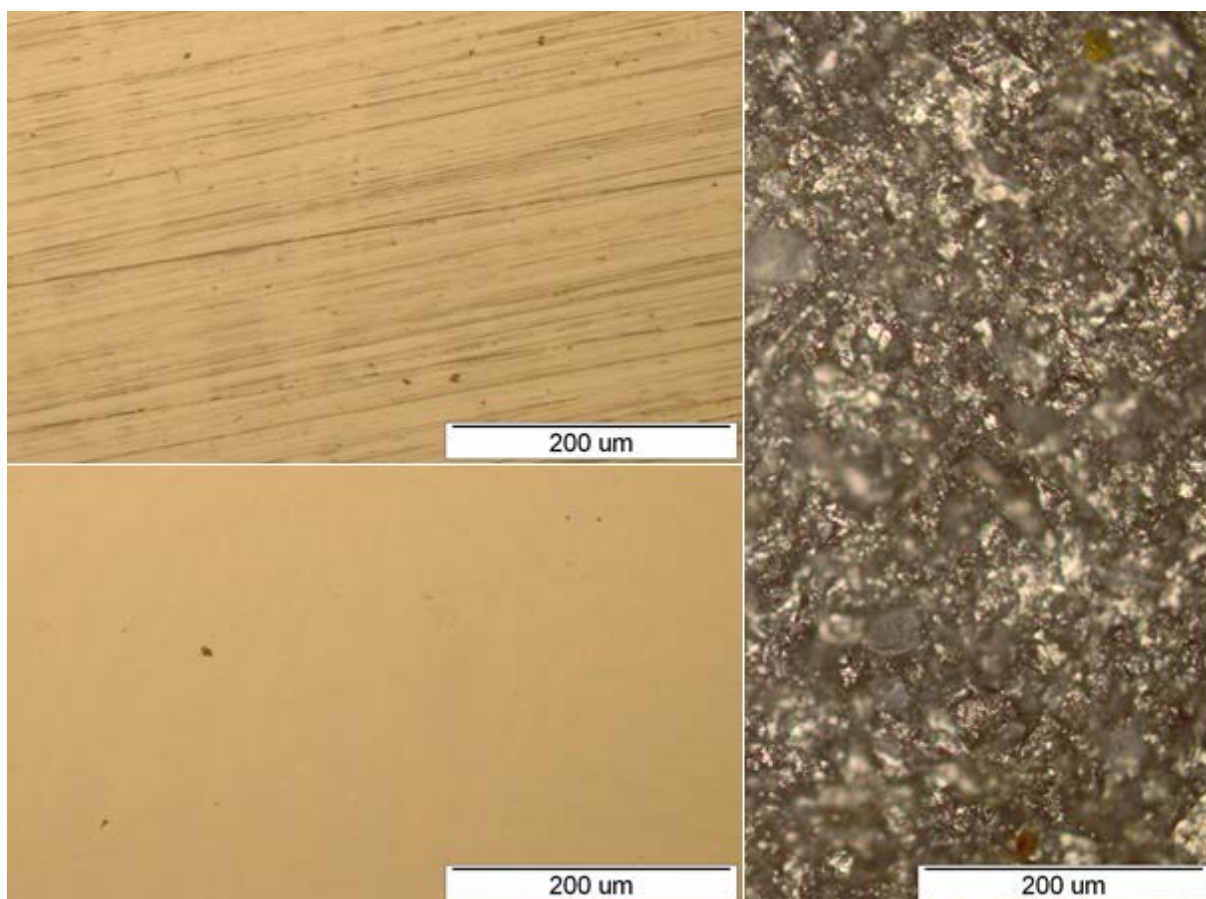
Slika 51. Unutrašnjost uređaja za pjeskarenje

Nakon što su provedeni prethodno opisani postupci pripreme, dobiveno je šest uzoraka s tri različita stanja površine. Prema stanju površine dodijeljene su im sljedeće oznake:

- | | | |
|---------------|---|---|
| 1. Pjeskareno | – | S |
| 2. Brušeno | – | B |
| 3. Polirano | – | P |

Kako su za svaki postupak po dva uzorka, uz oznaku im se još u indeks dodalo L (lijevi) i D (desni).

Slika 53 prikazuje brušeno, polirano i pjeskareno stanje površine na svjetlosnom mikroskopu.



Slika 52. Brušeno (lijevo gore), polirano (lijevo dolje) i pjeskareno (desno) stanje snimljeno na svjetlosnom mikroskopu

Makroskopski izgled stanja površine pojedinih uzoraka prikazano je na slici 54.



Slika 53. Pjeskareni, brušeni i polirani uzorci

4.3.2. Ispitivanje sklonosti uzoraka rupičastoj koroziji

Ispitivanje sklonosti rupičastoj koroziji je provedeno s ciljem ocjenjivanja utjecaja površinske obrade nehrđajućeg dupleks čeličnog lijeva na njegovu korozijsku postojanost.

Ispitivanje je provedeno prema zahtjevima norme ASTM G 48-99a, [39]. Ispitivanje se provodi u 10 %-tnoj otopini željeznog klorida ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pri propisanoj temperaturi $20 \pm 2^\circ\text{C}$, u trajanju od 72 h. Ispitivanje je provedeno u Laboratoriju za analizu metala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Sklonost materijala rupičastoj koroziji se kvantificira prema [40]:

- gubitku mase po jediničnoj površini,
- broju jamica po jediničnoj površini.

Vizualna kontrola provela se pri običnom dnevnom svjetlu, bez optičkih pomagala. Razmjer zahvaćenosti površine rupičastom korozijom, utvrđen je definiranjem sljedećih značajki:

- gustoća rupica: $N/S, \text{mm}^{-2}$ N - broj rupica, S - ploština uzorka
- ploština otvora rupica: S_j, mm^2
- dubina rupica: h, mm h - srednja dubina prodiranja
- pitting faktora: $\text{PF} = h_{\max}/h$ h_{\max} - maksimalna dubina prodiranja

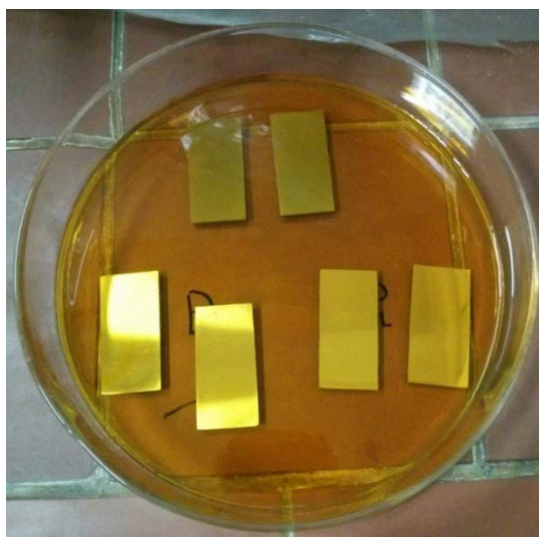
Uzorci su najprije očišćeni 99 %-tnim alkoholom u ultrazvučnom čistaču, (slika 55), te osušeni na zraku.



Slika 54. Ultrazvučni čistač

Nakon čišćenja, uzorci su izvagani kako bi im se utvrdila početna masa. Za vaganje uzoraka je korištena precizna analitička vaga Tehnica ET-1111. Rezultati vaganja nalaze se u tablici 3. na kraju poglavlja.

Uzorci su zatim stavljeni u Petrijevu zdjelicu (slika 56). Nakon ulijevanja testne otopine zdjelica s uzorcima stavljena je u suhi sterilizator, tipa ST-05, proizvođača Instrumentaria, (slika 57), gdje je planirano ispitivanje u trajanju od 72 h, uz temperaturu ispitivanja $20 \pm 2^\circ\text{C}$.



Slika 55. Uzorci stavljeni u ispitnu otopinu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Nakon 72 h, vizualnom procjenom ustanovljeno je da uzorci nisu imali promjene, tj. korozijske produkte na površini, stoga je ponovljeno ispitivanje s promijenjenim parametrima. Uzorci su vraćeni u suhi sterilizator uz planirano ispitivanje od 24 h pri temperaturi $50 \pm 2^\circ\text{C}$.



Slika 56. Suhi sterilizator

Kako je bilo planirano, ispitivanje je prekinuto nakon 24 h. Uzorci su izvađeni iz suhog sterilizatora i agresivne otopine te su ponovno očišćeni 99 %-tnim alkoholom u ultrazvučnom čistaču.

Izgled uzoraka nakon ispitivanja u agresivnom mediju i čišćenja prikazan je na slici 58.



Slika 57. Uzorci nakon ispitivanja i čišćenja

Uzorci su zatim ponovno izvagani kako bi se utvrdila promjena mase nakon ispitivanja. Rezultati su, zajedno s početnim masama, te izračunatim apsolutnim i relativnim gubitkom mase prikazani u tablici 3.

Mjerenje površine otvora rupica je provedeno pomoću programskog paketa "ImageJ", a na slikama 59 i 60 je prikaz obrade površine rupica u tom programskom paketu.

U tablici 4. prikazane su srednje vrijednosti gustoće rupica, broj rupica i udjeli površina zahvaćenih korozijom za sve uzorke.

Tablica 3. Prikaz apsolutnog i relativnog gubitka mase

Uzorak	Masa uzorka, [g]		Apsolutni gubitak mase, [g]	Relativni gubitak mase, [%]
	Prije	Poslije		
S_L	32,37	31,89	0,48	1,483
S_D	32,68	32,23	0,45	1,377
B_L	32,75	32,57	0,18	0,549
B_D	32,49	32,24	0,25	0,769
P_L	32,67	32,55	0,12	0,367
P_D	32,85	32,63	0,22	0,669
\bar{S}	32,525	32,06	0,465	1,43
\bar{B}	32,62	32,405	0,215	0,659
\bar{P}	32,76	32,59	0,17	0,518

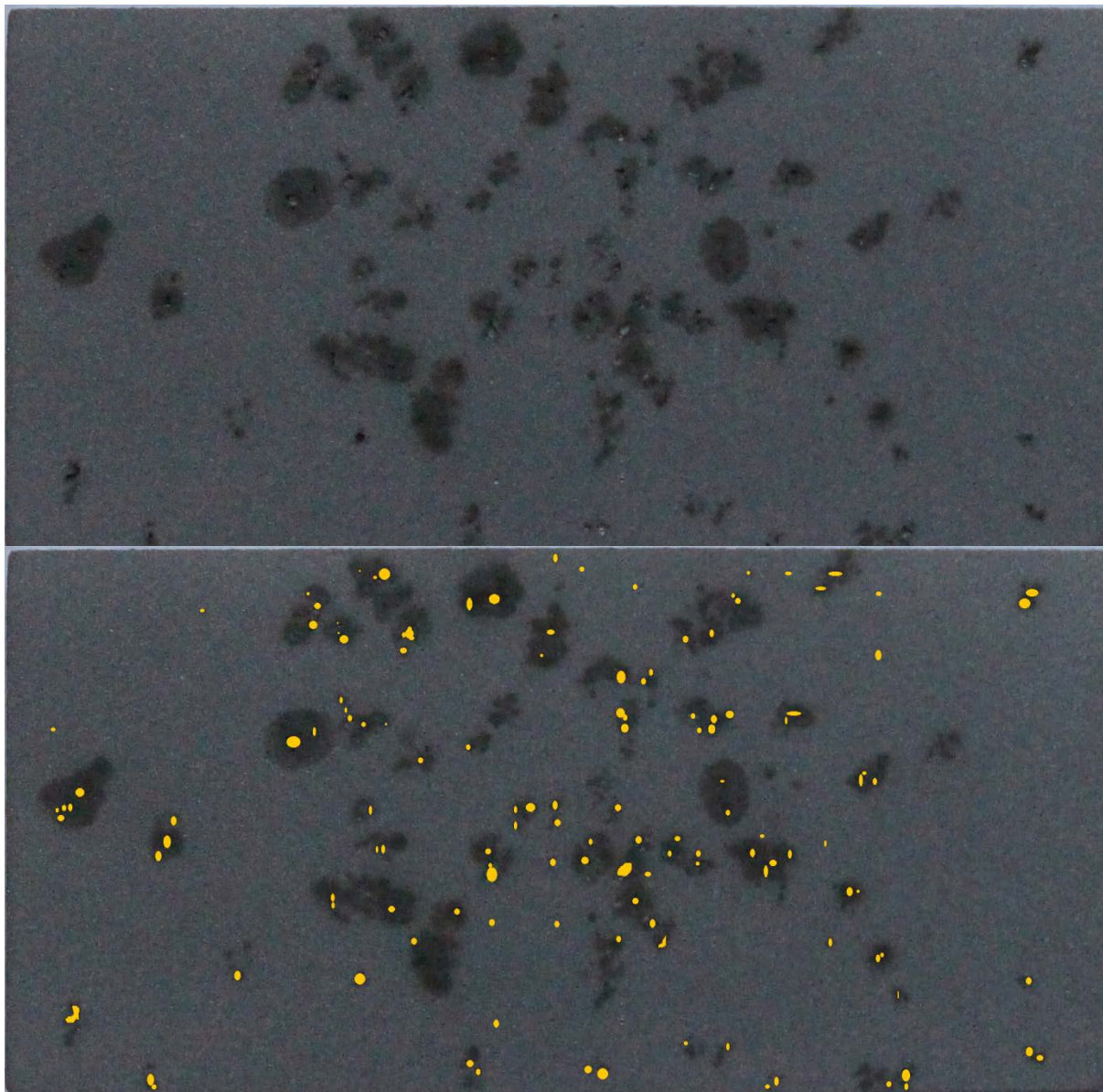
Tablica 4. Prikaz gustoće i broja rupica te udjela površina zahvaćenih rupičastom korozijom

Uzorak	\bar{S}	\bar{B}	\bar{P}
Broj rupica N	142	139	147
Gustoća rupica N/S , [mm ⁻²]	11,36	11,08	11,76
Udio zahvaćene površine, [%]	1,325	0,895	0,194
Ploština otvora rupica S_j , [mm ²]	16,23	10,52	2,28



Slika 58. Mjerenje površine rupica poliranog uzorka u programu "ImageJ"

Dubine rupica nije bilo moguće izmjeriti zbog njihove premale površine otvora, stoga nije bilo moguće ni izračunati maksimalnu neravnomjernost rupičaste korozije (pitting faktor).



Slika 59. Mjerenje površine rupica pjeskarenog uzorka u programu "ImageJ"

4.4. Analiza rezultata ispitivanja

4.4.1. Osvrt na rezultate analize kemijskog sastava

Analizirani lijev sadrži 0,023 % C. Osim ugljika lijev sadrži veću količinu legirnih elemenata - kroma, nikla i molibdena. Maseni udio kroma u čeličnom lijevu je oko 26,2 %, nikla ima oko 6,8 %, a molibdena oko 3,4 %. Lijev također sadrži dušik u količini od 0,436 %. U sastavu lijeva nalazi se i bakar, ali se zbog određenih problema s uređajem nije mogla odrediti precizna količina ovog elementa.

Udio nečistoća sumpora i fosfora je nizak i iznosi oko 0,006 % S te 0,028 % P.

Maseni udio silicija je oko 0,41 %, a mangana oko 0,83 %.

Kemijski sastav lijeva potvrđuje da se radi o nehrđajućem dupleks čeličnom lijevu oznake EN GX2CrNiMoN 26-7-4.

4.4.2. Osvrt na rezultate analize mikrostrukture

Snimke mikrostrukture uzorka svjetlosnim mikroskopom u skladu su s analizom kemijskog sastava. Na slikama 36 do 38 jasno su vidljiva zrna austenita i ferita. Osim austenitnih i feritnih zrna, pri većim povećanjima, mogu se vidjeti i zrna sekundarnog austenita.

Kvantitativnom analizom mikrostrukture utvrđeno je da se ispitni nehrđajući dupleks čelični lijev sastoji od 49 % austenita i 51 % ferita što je gotovo idealno izbalansiran omjer.

Pri većim povećanjima na svjetlosnom mikroskopu uz granice zrna bilo je moguće vidjeti izlučene nepoželjne faze (sumnjalo se na sigma-fazu).

Obzirom da nakon provedene linijske analize kemijskog sastava nije primijećen značajan porast udjela kroma uz granice zrna, zaključeno je kako uočene nakupine nisu sigma-faza već posljedica pretjeranog nagrizanja pri metalografskoj pripremi površine uzorka.

Na ispitivanom uzorku izmjerena je mikrotvrdoća od 353 HV0,2, što je unutar očekivanih granica.

4.4.3. Osvrt na rezultate ispitivanja sklonosti materijala rupičastoj koroziji

Utjecaj stanja površine na sklonost rupičastoj koroziji procijenjen je preko nekoliko različitih značajki.

Promatrane su sljedeće značajke:

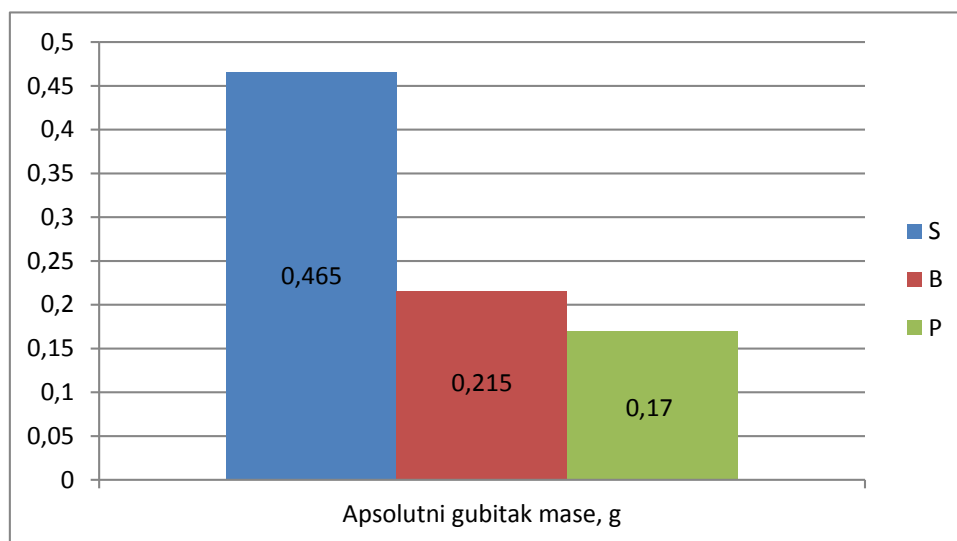
- apsolutni i relativni gubitak mase,
- gustoća rupica,
- udio površine zahvaćene rupičastom korozijom.

Zbog premalih površina otvora rupica nije bilo moguće izmjeriti dubine rupica, stoga nije bilo moguće ni izračunati maksimalnu neravnomjernost rupičaste korozije (pitting faktor).

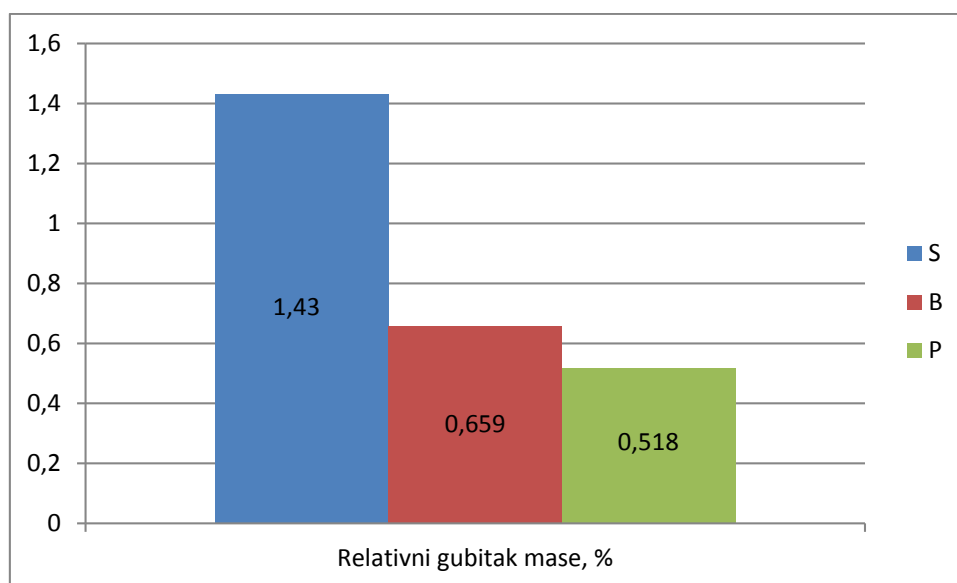
4.4.3.1. Gubitak mase

Rezultati ispitivanja gubitka mase pokazuju da su apsolutne vrijednosti gubitka mase poliranog najmanje. Iznenadjujući je rezultat je izrazito velik gubitak mase pjeskarenog uzorka koji je po apsolutnoj i relativnoj vrijednosti najveći među ispitivanim uzorcima, što je u potpunosti suprotno očekivanjima za taj uzorak.

Dijagramski prikazi apsolutnog i relativnog gubitka mase za sve ispitne uzorke, nalaze se na slikama 61 i 62.



Slika 60. Apsolutni gubitak mase za sve uzorke

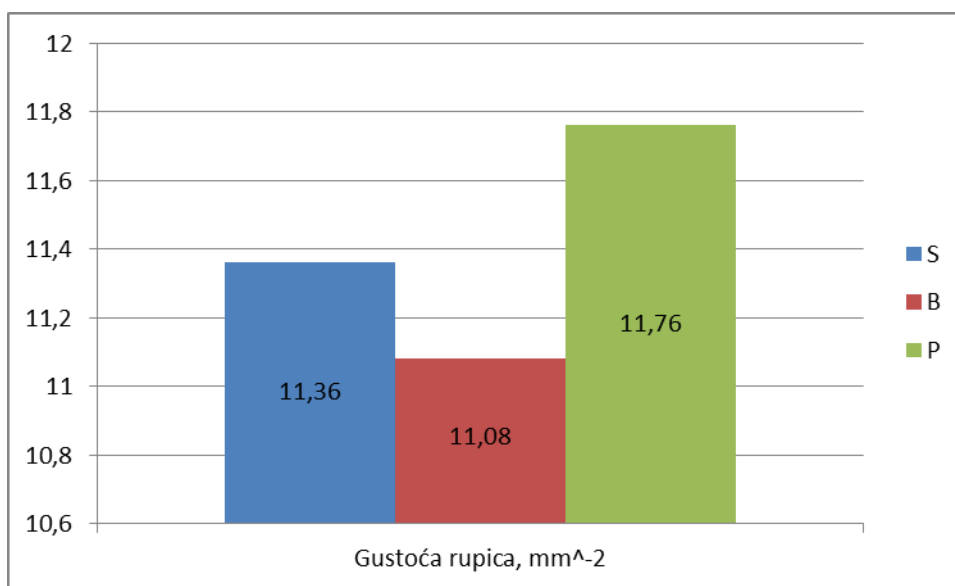


Slika 61. Relativni gubitak mase za sve uzorke

4.4.3.2. Gustoća rupica

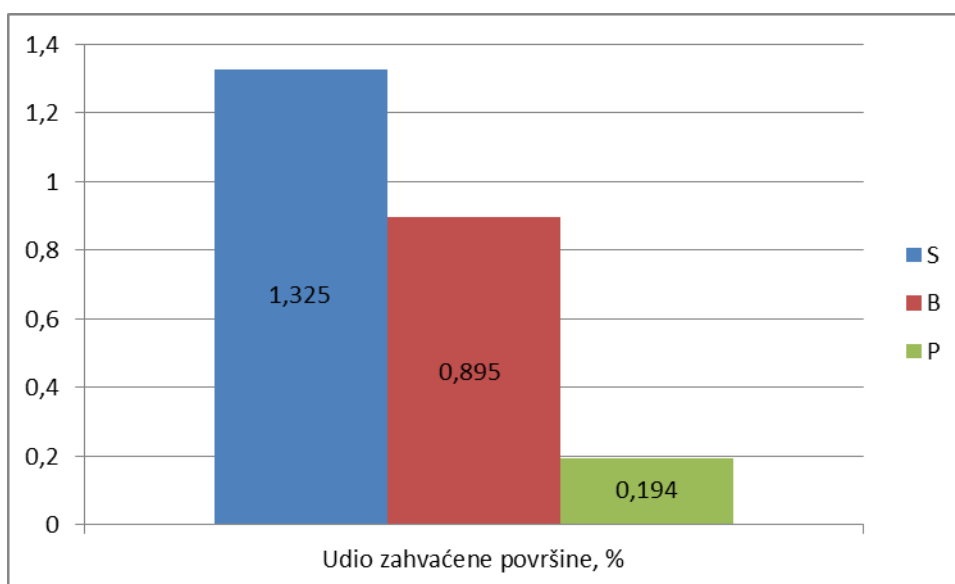
Gustoća rupica kod poliranog uzorka veća je nego kod brušenog i pjeskarenog uzorka, ali zbog malih površina otvora rupica udio površine zahvaćene rupičastom korozijom mnogo je manji nego kod ostala dva uzorka. Najmanju gustoću rupica ima brušeni uzorak.

Na slici 63 grafički je prikaz gustoća rupica za pojedine uzorke.

**Slika 62. Gustoće rupica za sve uzorke**

Udio površine zahvaćene rupičastom korozijom dobar je pokazatelj stvarne otpornosti materijala na tu vrstu korozije, naročito ako se promatra skupa s maksimalnom i srednjom dubinom rupica. Najveći udio površine zahvaćene rupičastom korozijom ima pjeskareni uzorak, čak približno 7 puta veći nego polirani uzorak.

Udjeli površine zahvaćene korozijom, prikazani su za sve ispitne uzorke na slici 64.

**Slika 63. Udio površine zahvaćene rupičastom korozijom za sve uzorke [43]**

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja i pri tom dobivenih rezultata, te nakon analize istih, može se zaključiti sljedeće:

- Analiza kemijskog sastava pokazala je da je ispitivani materijal nehrđajući duplex čelični ljev oznake EN GX2CrNiMoN 26-7-4.
- Mikrostruktura čeličnog lijeva je tipična duplex mikrostruktura s izbalansiranim udjelima ferita i austenita.

Udio ferita je 51 %, a austenita 49 %.

Osim austenita i ferita nema drugih mikrostrukturnih faza.

- Mikrotvrdoća ispitivanog čeličnog lijeva je 353 HV0,2.
- Najveću otpornost na pojavu rupičaste korozije pokazao je uzorak čija je površina bila u poliranom stanju.
- Najmanja otpornost i najveći gubitak mase pri ispitivanju otpornosti na rupičastu koroziju uočena je kod uzorka s pjeskarenom površinom.

LITERATURA

- [1] Brkić, S.: *Nehrđajući čelici u farmaceutskoj, prehrambenoj i kemijskoj industriji*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2007.
- [2] https://www.google.hr/search?q=corrosion&client=opera&hs=zTY&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjUmL3bmonLAhUGDZoKHecWBKQQ_AUIByg&biw=1280&bih=914#imgsrc=3Vipv417OK_AMM%3A (dostupno 23.02.2016.)
- [3] Esih, I., Dugi, Z.: *Tehnologija zaštite od korozije II*, Zagreb, 1992.
- [4] https://www.google.hr/search?q=machine+grinding&client=opera&hs=MWt&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiDjJqFoInLAhXGPZoKHSmiBfUQ_AUIBygB&biw=1280&bih=914#tbm=isch&q=strojno+bru%C5%A1enje+metala&imgsrc=snrIkbZpfx-ynM%3A (dostupno 23.02.2016.)
- [5] <http://kmfmetalsinc.com/projects/misc2.shtml> (dostupno 23.02.2016.)
- [6] https://www.google.hr/search?q=shot+blasting&client=opera&hs=Wwt&biw=1280&bih=914&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwj4292KponLAhVEAZoKHa1hBvQQ_AUIBigB#imgsrc=zsZPrablA3El_M%3A (dostupno 23.02.2016.)
- [7] Kožuh, S.: *Specijalni čelici* - Skripta, Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [8] Juraga, I., Šimunović, V.: *Primjeri korozijskih oštećenja Cr-Ni čelika i načini njihova sprečavanja*, Zbornik radova međunarodnog savjetovanja Energetska i procesna postrojenja, Energetika marketing, Dubrovnik, 2002.
- [9] *Zaštita materijala* – Skripta, Fakultet strojarstva i brodogradnje
- [10] Esih, I., Dugi, Z.: *Tehnologija zaštite od korozije*, Zagreb, 1992.
- [11] Juraga, I., Alar, V., Stojanović, I.: *Korozija i zaštita premazima*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2014.
- [12] <http://ravelingroup.com/wordpress1/dirty-gun-leads-to-corrosion-damage-its-the-pits/> (dostupno 23.02.2016.)
- [13] https://en.wikipedia.org/wiki/Intergranular_corrosion#/media/File:Intergranular_corrosion.JPG (dostupno 23.02.2016.)
- [14] <http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/04.03.01.html> (dostupno 23.02.2016.)

- [15] https://www.google.hr/search?q=crevice+corrosion+stoprust.com&biw=1600&bih=799&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjtkY3mh5DLAhXIApoKHX7XA0YQ_AUIBigB#imgsrc=eJJgiwuQhdCXWM%3A (dostupno 23.02.2016.)
- [16] <http://www.ssina.com/corrosion/crevice-pitting.html> (dostupno 23.02.2016.)
- [17] <http://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/welding-of-austenitic-stainless-steel-part-2-104/> (dostupno 23.02.2016.)
- [18] Novosel, M., Krumes, D.: *Posebni čelici*, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 1998.
- [19] <http://met-tech.com/preheater-tube-failure.html> (dostupno 23.02.2016.)
- [20] http://www.davidnfrench.com/Dot_page.asp?Dotid=77 (dostupno 23.02.2016.)
- [21] Juraga, I., Šimunović V.: *Lokalna korozijska oštećenja konstrukcija od nehrđajućih čelika - primjeri iz prakse*, Zbornik radova savjetovanja Kormat 2006., Hrvatsko društvo za zaštitu materijala, Zagreb, 2006.
- [22] <http://www.corrview.com/the-corrosion-threat/corrosion-galleries/forms-of-corrosion/category/15-13-microbiologically-influenced-corrosion> (dostupno 23.02.2016.)
- [23] Novosel, M., Krumes, D.: *Željezni materijali* (metalografske osnove i tehnička primjena željeznih ljevova), Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, 1997.
- [24] https://www.google.hr/search?q=lijevanje&client=opera&hs=iYE&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjFofirpYnLAhUmCpoKHQtXBF4Q_AUIBygB&biw=1280&bih=914#imgsrc=zllhHT1YtzxkKM%3A (dostupno 23.02.2016.)
- [25] Filetin, T., Kovačiček, F., Indof, J.: *Svojstva i primjena materijala*, FSB, Zagreb, 2002.
- [26] Rede, V.: *Struktura i svojstva nehrđajućih čelika* – Predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje
- [27] Rede, V.: *Posebni metalni materijali* – Predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje
- [28] <http://www.stainless-steel-world.net/pdf/11022.pdf> (dostupno 23.02.2016.)
- [29] https://www.google.hr/search?q=stainless+steel+cast&client=opera&hs=FnK&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwi1nMnP_onLAhUJQJoKHQ6zAWQQ_AUIBygB&biw=1280&bih=914#tbm=isch&q=jean+sibeliu+monument+head&imgdii=ETqa51QM%3A%3BrqEav2P3TQ6b5M%3A&imgsrc=ELOCzU-Tqa51QM%3A (dostupno 23.02.2016.)

- [30] ASM Handbook, Volume 9., *Metallography and Microstructures*, 2004.
- [31] https://books.google.hr/books?id=kWUPZOG_CyAC&pg=PA201&lpg=PA201&dq=cast+martensite+properties&source=bl&ots=xwRSCInJ-i&sig=MET4oNv_YDCpa6fNJs_s0g3Rhaw&hl=hr&sa=X&ved=0ahUKEwiM_q3N94vLAhUrM5oKHb7DBxAQ6AEIYDAJ#v=onepage&q=cast%20martensite%20properties&f=false (dostupno 23.02.2016.)
- [32] https://www.google.hr/search?q=CA6NM+microstructure&espv=2&biw=1600&bih=755&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjMhL2n44vLAhVlEXIKHYKIAI8Q_AUIBigB#imgsrc=YTLuCh_r9W5kvM%3A (dostupno 23.02.2016.)
- [33] https://www.google.hr/search?q=cf3+microstructure&espv=2&biw=1600&bih=755&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwjOsLv144vLAhUjnXIKHUbcA1wQ_AUIBigB#tbm=isch&q=cf8m+microstructure&imgsrc=6JdQXEw8lBxh6M%3A (dostupno 23.02.2016.)
- [34] Rede, V.: *Materijali II* – Predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje
- [35] <http://www.wisconsinprecision.com/austenitic-stainless-steel-investment-castings.php>
- [36] <http://products.asminternational.org/fach/data/fullDisplay.do?database=faco&record=976&search=> (dostupno 23.02.2016.)
- [37] Filetin, T.: *Svojstva i primjena superasutenitnih i dupleks čeličnih ljevova*, Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu
- [38] Ivušić, V., Franz, M., Španiček, Đ., Ćurković, L.: *Materijali I*, skripta, FSB, Zagreb, 2011.
- [39] ASTM G48-99A, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM International, West Conshohocken, SAD, 2000. (dostupno 23.02.2016.)
- [40] Rede, V.: Utjecaj mikrostrukture zavara dupleks čelika na otpornost prema trošenju, Doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2004.
- [41] ASTM G46-94(2013), Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, ASTM International, West Conshohocken, SAD, 2013 (dostupno 23.02.2016.)

PRILOZI

I. CD-R disc